CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES COMPLEXES FLUORES DES ÉLÉMENTS DU GROUPE IV B

PAR

JEAN FISCHER

STRASBOURG 1968

N° d'ordre 494

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN FISCHER

LICENCIÉ ÈS-SCIENCES
ASSISTANT A LA FACULTÉ DES SCIENCES

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES COMPLEXES
FLUORES DES ÉLÉMENTS DU GROUPE IV B

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 14 décembre 1968 devant la commission d'Examen:

M. S. GOLDSZTAUB	Président
M. R. ROHMER	Membre du Jury
M. R. WEISS	Membre du Jury
M. H. CURIEN	Membre Invité

Imprimé Berenz
Représentant: M. Kiefer – Nouvelle Cité 17 – 67 Lingolsheim

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550013_0006

UNIVERSITE DE STRASBOURG
FACULTE DES SCIENCES

Doyen : Professeur J.H. VIVIEN
Doyens Honoraires : A. KIRRMANN, P. LACROUTE, H.J. MARESQUELLE, G. MILLOT
Professeurs Honoraires : P. DE BEAUCHAMP, L. BOISSELET, H. CARTAN, G. CERF, C. CHABAUTY, A. CHRETIEN, J. DENY, Ch. EHRESMANN, M. FRECHET, Mle S. GILLET, A. HEE, R. HOCART, A. KIRRMANN, G. LEMEE, P. L'HERITIER, A. LICHNEROWICZ, L. NEEL, Ch. SADRON, E. TERROINE, R. THIRY, H. VILLAT, H. WEISS, Et.WOLFF, J.YVON.

Maître de Conférences Honoraire : R. WEIL.

Professeurs :

H.J. MARESQUELLE	T.	Biologie végétale
A. ROUSSEL	T.	Calcul différentiel et intégral et théorie des fonctions
H. FORESTIER	T.	Chimie générale
J. ROTHE	T.	Physique du Globe
P. LACROUTE	T.	Astronomie
J.H. VIVIEN	T.	Zoologie et Embryologie expérimentale
A. MAILLARD	T.	Physicochimie du Pétrole
S. GORODETZKY	T.	Physique générale et Physique nucléaire
L. SACKMANN	T.	Mécanique des Fluides
J. BYE	T.	Chimie Physique
R. LOMBARD	T.	Chimie organique
Mle M. PEREY	T.	Chimie nucléaire
S. GOLDSZTAUB	T.	Minéralogie et Pétrographie
P. JOLY	T.	Biologie générale
H. BENOIT	T.	Physicochimie macromoléculaire
P. CUER	T.	Physique générale et physique corpusculaire
G. MILLOT	T.	Géologie et Paléontologie
R. LECOLAZET	T.T.P.	Physique du Globe
H. SAUCIER	T.T.P.	Minéralogie
R. ROHMER	T.	Chimie minérale
Mle A. GAGNIEU	T.T.P.	Botanique
S. NIKITINE	T.	Physique générale
F. STUTINSKY	T.	Physiologie générale
B. WURTZ	T.T.P.	Chimie biologique
J. BRENET	T.	Electrochimie
G. OURISSON	T.T.P.	Chimie
A. COCHE	T.T.P.	Physique nucléaire
R. CERF	T.	Physique générale
J. FRENKEL	T.T.P.	Mathématiques
P. TAGLANG	T.	Physique
J.P. LONCHAMP	T.T.P.	Physique
A. DELUZARCHE	T.T.P.	Chimie
J.B. DONNET	T.T.P.	Chimie Physique
R. ARMBRUSTER	T.T.P.	Physique
A. ROCHE	T.T.P.	Physique du Globe
L. HIRTH	T.	Microbiologie
A. SIGOT	P.S.C.	Zoologie

J. COGNE	T.T.P.	Géologie
A. FUCHS	T.	Mécanique rationnelle
A. GALLMANN	T.T.P.	Physique
P. MIALHE	T.T.P.	Physiologie animale
J.P. EBEL	T.	Chimie biologique
J. PARROD	T.T.P.	Chimie
R. WEY	T.T.P.	Chimie
Mme D. MAGNAC	T.T.P.	Physique
M. DAUNE	P.S.C.	Physique
J.P. ADLOFF	T.T.P.	Chimie nucléaire
D. BERNARD	T.T.P.	Méthodes mathématiques de la physique
M. ZISMAN	T.T.P.	Mathématiques
E. DANIEL	T.	Physique expérimentale
P. CHEVALLIER	T.	Physique
J. GREMILLARD	T.T.P.	Mécanique des Fluides
P. CARTIER	T.	Mathématiques
G. REEB	T.	Topologie
F. NORGUET	T.	Analyse supérieure
R. CHAUVIN	T.	Psychophysiologie
J. WUCHER	P.S.C.	Physique
Mme. M. BRINI	P.S.C.	Chimie
G. PERNY	P.S.C.	Physique
R. BARO	P.S.C.	Physique
H. DURANTON	P.S.C.	Botanique
R. WEISS	T.T.P.	Chimie
P. FEDERLIN	T.T.P.	Chimie
J. LERAY	P.S.C.	Physique
J.P. SCHWING	P.S.C.	Chimie
M. SIESKIND	P.S.C.	Physique
G. MONSONEGO	T.	Physique théorique
P. GABRIEL	T.T.P.	Mathématiques
C. WIPPLER	T.	Physicochimie des Hauts-Polymères industriels
P.A. MEYER	T.T.P.	Mathématiques
G. WEILL	P.S.C.	Physique
J.M. BLOCH	T.	Chimie
A. CLAUSS	P.S.C.	Chimie
E. POLLENIUS	P.S.C.	Zoologie
J. LUCAS	P.S.C.	Géologie
G. GLAESER	T.	Mathématiques
J.J. THIEBOLD	P.S.C.	Biologie animale
J.H. WEIL	P.S.C.	Chimie biologique
D. FOATA	P.S.C.	Mathématiques

Professeurs Associés :

S.R. DE GROOT	Physique
R. MARCHESSAULT	Physicochimie macromoléculaire
G. LUMER	Mathématiques
R. MORIARTY	Chimie organique
J. AUSLANDER	Physique corpusculaire

Maîtres de Conférences

H. DANAN	Physique
Mme WINTER Ch.	Physique
J.P. EBERHART	Minéralogie
Mme. D. GAGNIANT	Chimie
X. FERNIQUE	Mathématiques
J. STREITH	Chimie
F. GAUTIER	Physique propédeutique
G. SUTTER	Physique électronique
J.L. VERDIER	Mathématiques
J.M. LEHN	Chimie
Cl. ROBERT	Physique
Fr. LACROUTE	Biologie végétale
M. GOUNOT	Botanique
J. PRADINES	Mathématiques
A. GIRARDIE	Biologie animale
F. BECKER	Physique mathématique
J. DEHAND	Chimie minérale
Cl. GODBILLON	Mathématiques
M. KAROUBI	Mathématiques
A. MIGNOT	Mathématiques appliquées

Maître de conférences Associé :

V. AVANISSIAN	Mathématiques

Secrétaire : G. SAINT-PE

A ma femme,

A mon fils,

A mes parents,

En témoignage de

profonde affection

A mon Maître

Monsieur R. WEISS

Professeur à la Faculté des
Sciences de Strasbourg

AVANT - PROPOS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Cristallochimie de la Faculté des Sciences de Strasbourg sous la direction de Monsieur le Professeur R. WEISS.

La confiance qu'il m'a accordée en m'acceptant dans son laboratoire ne s'est jamais démentie, non plus que l'attention qu'il a portée à mes recherches. Il m'a dispensé sa science et son temps sans compter. Qu'il veuille trouver ici l'expression de mon respectueux attachement et ma profonde gratitude.

Que Monsieur le Professeur R. ROHMER, qui m'a initié à la recherche en me permettant de préparer un Diplôme d'Etudes Supérieures dans son laboratoire et qui s'est toujours intéressé à mon travail,veuille trouver ici l'expression de ma vive reconnaissance.

Je remercie Monsieur le Professeur S. GOLDSZTAUB d'avoir accepté de présider le Jury de cette thèse.

Monsieur le Professeur H. CURIEN, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris me fait l'honneur de venir de Paris pour juger ce travail; je le prie de croire à ma respectueuse reconnaissance.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur STROSSER du Centre de Calcul de la Faculté des Sciences de Strasbourg et à Monsieur BRENET du Centre de Calcul du Groupe de Laboratoires de Strasbourg-Cronenbourg pour l'aide qu'ils m'ont apportée pour la mise au point d'un certain nombre de programmes.

Que tous mes camarades soient remerciés pour le climat amical qu'ils ont su créer; ensemble nous avons formé une équipe qui n'a fait que se renforcer avec les années.

Que Messieurs J. BORN et R. HOFFER soient remerciés pour leur aide technique.

CHAPITRE I

INTRODUCTION

En tant qu'élément de la première série de transition, le titane présente un comportement notablement différent de celui du zirconium et du hafnium, ses homologues des deuxième et troisième séries de transition.

Cinq états d'oxydation du titane sont connus : -I, 0, II, III et IV, l'état IV est de loin le plus stable, l'air et l'eau oxydant les états inférieurs.

Le rayon ionique du titane IV hexacoordiné est égal à 0,68 Å (1) d'après les estimations les plus récentes; cette valeur est voisine de celle admise pour Sn IV (0,71 Å) (1); le comportement du titane IV dans les solides présente donc quelques ressemblances avec celui de l'étain IV.

L'état d'oxydation IV est également de loin le plus stable pour le zirconium et le hafnium. Les états inférieurs connus, 0, II et III sont extrêmement réducteurs: peu de composés sont connus pour ces états. Les rayons ioniques de Zr^{4+} et Hf^{4+}, du fait de la contraction des lanthanides, sont pratiquement identiques et valent respectivement 0,80 et 0,81 Å (1); aussi, ces deux cations ont un comportement chimique similaire en solution et à l'état solide; dans ce dernier état, les composés homologues sont généralement isotypes.

Avec un coordinat tel que le fluor, le titane IV forme trois séries de complexes: les hexafluorotitanates tels que K_2TiF_6, $CaTiF_6 . 2 H_2O$, $CuTiF_6 . 4 H_2O$, etc...., les heptafluorotitanates tels que $(NH_4)_3TiF_7$, $NH_4CuTiF_7 . 4 H_2O$, etc...., et les octofluorotitanates acides tels que Na_3HTiF_8.

Peu de travaux structuraux ont été publiés concernant les fluorotitanates, seule la structure cristalline de K_2TiF_6 a été déterminée par diffraction des rayons X (2); dans ce composé interviennent des ions $[TiF_6]^{2-}$ appartenant au groupe de symétrie ponctuel O_h.

La structure électronique de l'ion $[TiF_6]^{2-}$ n'a jamais été étudiée, par contre, plusieurs travaux ont été publiés concernant la structure électronique de $[TiF_6]^{3-}$ (3).

Depuis MARIGNAC (4), un grand nombre de fluorozirconates sont connus. En plus des hexa, hepta et octofluorozirconates, il existe des sels plus complexes tels que :

$Na_5Zr_2F_{13}$, $Cs_2Zr_3F_{14}.2\,H_2O$ et $M_7Zr_6F_{31}$ ($M = Na^+$ et K^+).

Les structures cristallines de ZrF_4, $ZrF_4.3\,H_2O$, Li_2ZrF_6 , $(NH_4)_2\,ZrF_6$, K_2ZrF_6 , Rb_2ZrF_6 , Cs_2ZrF_6 , K_3ZrF_7 , $Li_6BeF_4ZrF_8$, $Na_5Zr_2F_{13}$ et $Na_7Zr_6F_{31}$, sont connues. L'analyse de ces structures montre que la stéréochimie du zirconium peut varier dans la même série de complexes.

Si dans les composés Li_2ZrF_6 , Rb_2ZrF_6 et Cs_2ZrF_6, le zirconium est hexacoordiné sous forme d'octaèdres $[ZrF_6]^{2-}$ (5), dans K_2ZrF_6 et $(NH_4)_2ZrF_6$, le zirconium est octocoordiné, le polyèdre de coordination étant un dodécaèdre (6). Figure 1-1)

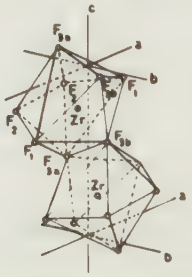


Fig.1-1;Association de polyèdres de coordination dans K_2ZrF_6

HAMPSON et PAULING (7) d'une part, ZACHARIASEN (8) d'autre part, ont montré que dans K_3ZrF_7 et $(NH_4)_3ZrF_7$ le polyèdre de coordination du zirconium est une bipyramide pentagonale (Figure 1-2).

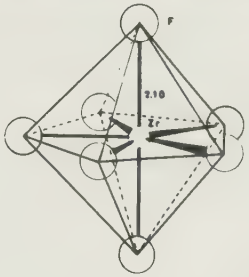


Fig.1-2;L'ion complexe $(ZrF_7)^{3-}$ dans K_3ZrF_7

Dans $Na_5Zr_2F_{13}$, HERAK, MALCIC et MANOJLOVIE (9) ont montré que le zirconium est également heptacoordiné, le polyèdre de coordination étant formé d'un prisme trigonal avec un septième sommet surmontant une face rectangulaire du prisme; deux polyèdres de ce type sont associés par un sommet dans l'ion $\left[Zr_2F_{13}\right]^{5-}$ (Figure 1-3).

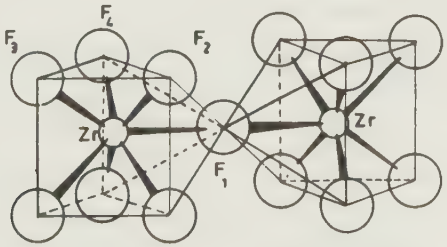


Fig.1-3;L'ion complexe $(Zr_2F_{13})^{5-}$ dans $Na_5Zr_2F_{13}$

Dans ZrF_4 (10) et $Na_7Zr_6F_{31}$ (11), le zirconium est octocoordiné, le polyèdre de coordination étant un antiprisme d'Archimède; dans

$ZrF_4 . 3\ H_2O$ (12) et $Li_6BeF_4ZrF_8$ (13) le zirconium est également octocoordiné, le polyèdre de coordination étant un dodécaèdre (Figure 1-4)

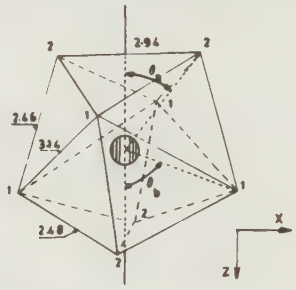


Fig.1-4;L'ion complexe $(ZrF_8)^{4-}$ dans $Li_6BeF_4ZrF_8$

Les tableaux 1-1 et 1-2 résument les stéréochimies connues des composés du degré d'oxydation IV du titane et du zirconium.

TABLEAU 1-1

Coordinence	Géométrie	Composé	Référence
4	tétraèdre	$TiCl_4$ (g)	14
5	bipyramide trigonale	$K_2Ti_2O_5$	15
	pyramide tétragonale	$(Et_4N)_2TiOCl_4$	16
6	octaèdre	TiO_2 , K_2TiF_6	17, 2, 18
7	bipyramide pentagonale	$K_3TiO_2F_5$	19
8	dodécaèdre	$TiCl_4(diars)_2$	20

acac : ion acétylacétonate

diars: o.phénylène bis diméthylarsine: $C_6H_4(As(CH_3)_2)_2$

TABLEAU 1-2

Coordinence	Géométrie	Composé	Référence
4	tétraèdre	$ZrCl_4(g), HfCl_4(g)$	14
6	octaèdre	$Li_2ZrF_6, ZrCl_4(s),$	5,21
		Cs_2ZrF_6	22
7	bipyramide pentagonale	$(Na)_3ZrF_7$	23
	prisme trigonal avec une face centrée	$(NH_4)_3ZrF_7$	8
8	antiprisme d'Archimède	$Zr(acac)_4$,	24
		$(Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16})^{8+}$	25
		$Zr(SO_4)_2.4\ H_2O$	26
	dodécaèdre	$(Zr(C_2O_4)_4)^{4-}$	27
		$ZrCl_4$ (diars)$_2$)	20
	cube	ZrO_2, HfO_2 1600°	28

Afin d'étudier la stéréochimie des éléments du groupe IVb dans leurs complexes fluorés hydratés nous avons établi les structures cristallines des composés suivants :

Fluorotitanates :

hexa : $CuTiF_6 . 4\ H_2O$

hepta: $NH_4CuTiF_7 . 4\ H_2O$

composés fluorés acides : Na_3HTiF_8

Fluorozirconates :

hexa : $CuZrF_6 . 4\ H_2O$ $K_2Cu(ZrF_6)_2 . 6\ H_2O$

hepta: $Cu_3(ZrF_7)_2 . 16\ H_2O$

octo : $Cu_2ZrF_8 . 12\ H_2O$

Le présent mémoire rend compte des structures cristallines observées et de l'analyse des distances interatomiques et des angles de valence trouvés.

CHAPITRE II

METHODES EXPERIMENTALES

2-1 METHODES CRISTALLOGRAPHIQUES

2-1-1 Détermination des paramètres cristallins et mesure des densités

A l'aide de chambres de diffraction classiques pour monocristaux (rétigraphe, Weissenberg, précession), nous avons obtenu une première valeur des paramètres cristallins. Le calcul des $\sin^2 \theta$ à partir de ces valeurs, nous a permis d'indexer les raies des diagrammes de poudre; ces valeurs ont ensuite été affinées par une méthode de moindres carrés minimisant la différence $\sin^2\theta_{obs} - \sin^2\theta_{cal}$. L'erreur finale sur les paramètres cristallins a été calculée en tenant compte du plus grand résidu ($\sin^2\theta_{obs} - \sin^2\theta_{cal}$) observé.

Les densités de tous les composés ont été déterminées par picnométrie dans le benzène ou le xylène à 20°C.

2-1-2 Mesure des intensités diffractées

- Fluorotitanates

Les cristaux utilisés pour mesurer les intensités diffractées ont été taillés en forme de cylindres dont les axes étaient colinéaires avec un axe cristallographique à 1° près et les variations de rayons inférieures à 10 %.

Les intensités diffractées ont été enregistrées photographiquement à l'aide d'une chambre de Weissenberg intégratrice et la méthode des films multiples pour $CuTiF_6 \cdot 4\ H_2O$ et à l'aide d'un rétigraphe intégrateur, sur des clichés posés entre 6h30 et 52h, pour Na_3HTiF_8 et $NH_4CuTiF_7 \cdot 4\ H_2O$.

Les intensités relatives des réflexions ont été déterminées en mesurant le noircissement des films par microdensitométrie optique et les différents films ont été mis à la même échelle par une méthode de moindres carrés.

- Fluorozirconates

Pour les quatre fluorozirconates étudiés, les cristaux utilisés pour mesurer les intensités diffractées ont été taillés en forme de sphères dont les variations de rayon étaient inférieures à 10 %. Les intensités diffractées ont été enregistrées à l'aide d'un diffractomètre automatique pour monocristaux "PAILRED" dont le principe de fonctionnement est analogue à celui de la chambre de Weissenberg (équiinclinaison) et dont le faisceau primaire est monochromatisé par une lame de silicium.

Dans tous les cas, les intensités des réflexions équivalentes ont été retrouvées à moins de 4 %.

Le tableau 2-1 précise les conditions d'enregistrement des différents composés étudiés.

2-1-3 Réduction des données

Dans tous les cas, les intensités diffractées ont été corrigées des facteurs de Lorentz, de polarisation et d'absorption, ces derniers ont été évalués par interpolation des tables de BRADLEY (29) relatives aux cylindres ou aux sphères.

Les intensités enregistrées à l'aide du diffractomètre "PAILRED" ont été considérées comme nulles ou trop faibles pour être valablement mesurées quand l'erreur statistique de comptage, exprimée par la relation

$$\frac{\sigma(I)}{I} = \frac{\left(\frac{Im}{N^2} + \tau^2 (F_1 + F_2)\right)^{1/2}}{\left(\frac{Im}{N} - \tau (F_1 + F_2)\right)}$$

TABLEAU 2-1

Composé	Chambre utilisée	Cristal utilisé	1/2angle de balayage	vitesse de balayage	temps de mesure du fond	axe d'enregistrement	Nbre de strates
$CuTiF_6 \cdot 4\ H_2O$	Weissenberg	Cylindre Ø=0.3 mm	-	-	-	[010]	7
$NH_4CuTiF_7.4\ H_2O$	Rétigraphe	Cylindre Ø=0.2 mm	-	-	-	[001]	9
Na_3HTiF_8	Rétigraphe	Cylindre Ø=0.2 mm	-	-	-	[001]	6
$CuZrF_6.4\ H_2O$	Pailred	Sphère Ø=0.4 mm	1.2-1.6	1°/min	20"	[010]	12
$K_2Cu(ZrF_6)_2.6H_2O$	Pailred	Sphère Ø=0.3 mm	1.6-2.0	1 "	10"	[010]	12
$Cu_3(ZrF_7)_2.16\ H_2O$	Pailred	Sphère Ø=0.3 mm	2.0-2.8	1 "	10"	[010]	13
$Cu_2ZrF_8.12\ H_2O$	Pailred	Sphère Ø=0.3 mm	1.0-1.4	1 "	20"	[010]	11

était supérieure à 0.2. Dans cette relation n'interviennent pas les autres erreurs commises dans les mesures, notamment les erreurs systématiques de positionnement et d'alignement du goniomètre, dont les valeurs ne sont pas directement accessibles. (Im = nombre de coups mesurés, τ = rapport du temps de comptage de la réflexion et du temps de comptage du fond continu, F_1 et F_2 les fonds continus de part et d'autre de la réflexion, N le nombre de fois que la réflexion a été balayée).

Dans tous les enregistrements effectués N = 1, mais pour Cu $ZrF_6 \cdot 4\ H_2O$ les intensités des réflexions $\bar{h}n\bar{l}$ ont été mesurées et la moyenne a été faite avec les intensités des réflexions hnl.

Dans tous les calculs ultérieurs, seules les réflexions dont les intensités ayant $\frac{\sigma(I)}{I} \leqslant 0{,}2$ ont été utilisées.

Les corrections d'extinction primaire et secondaire ont été négligées.

2-1-4 Affinement des hypothèses de structure

Deux méthodes d'affinement ont été utilisées :

- l'affinement par moindres carrés à l'aide du programme RAFICRIS (30) (matrice totale) en utilisant le schéma de pondération de CRUICKSHANK (31)

$$\omega_{hkl} = 1/(K\ I_o\ (a + b\ KI_o + KI_o))$$

avec les constantes a et b déterminées par une méthode de moindres carrés, K étant la constante de mise à l'échelle.

- l'affinement par la fonction différence selon COCHRAN (32). Dans tous les calculs de facteurs de structure, les facteurs de diffusion atomique ont été évalués par le développement de PEPINSKY (33) et des facteurs de température isotropes individuels ont été utilisés. La dispersion anormale des atomes de Ti, Cu, Zr et K a été corrigée

en utilisant les constantes $\Delta F'$ et $\Delta F''$ de DAUBEN et TEMPLETON (34).

A la fin de l'affinement de chaque structure, une série différence tridimensionnelle a été calculée; ces séries ne présentent ni maxima , ni minima supérieurs à 1e $\mathring{A}^{-3}$ sauf aux environs immédiats des atomes "lourds", où des résidus plus importants sont dus à l'agitation thermique anisotrope effective.

2-1-5 Précision des résultats

Les écarts-types sur les positions atomiques ont été calculés selon la méthode de CRUICKSHANK (35).

2-1-6 Ordinateurs utilisés

Nous avons utilisé les ordinateurs BULL TET, CDC 3600, IBM 360/40 et IBM 360/65 et les programmes de la bibliothèque du laboratoire.

2-2 METHODES SPECTROSCOPIQUES

Les spectres d'absorption dans le visible et le proche UV ont été enregistrés pour tous les composés contenant du cuivre au moyen d'un spectromètre BECKMANN DK II en utilisant des lames monocristallines minces.

2-3 METHODES MAGNETIQUES

La susceptibilité magnétique de tous les composés contenant du cuivre a été enregistrée en fonction de la température en utilisant une balance de Faraday.

CHAPITRE III

DESCRIPTION DES STRUCTURES CRISTALLINES DES FLUOROTITANATES $CuTiF_6.4H_2O$, $NH_4CuTiF_7.4H_2O$ et Na_3HTiF_8

3-1 $CuTiF_6\ 4H_2O$

3-1-1 Préparation

L'hexafluorotitanate de cuivre a été préparé selon une méthode de MARIGNAC (36), par addition de fluorure de cuivre à une solution de tétrafluorure de titane dans une solution aqueuse d'acide fluorydrique. Des cristaux bleus se déposent par évaporation lente à l'air.

3-1-2 Données cristallographiques

Système : monoclinique

$a = 5.509 \pm 0.005$ Å

$b = 9.820 \pm 0.010$

$c = 7.413 \pm 0.007$

$\beta = 104°27' \pm 10'$

densité observée : $2,22 \pm 0,05$

Nombre de molécules par maille : 2

densité calculée : 2,23

groupe spatial : $P\ 2_1/c$

nombre de réflexions utilisées : 374

nombre de réflexions par paramètre : 10

valeur finale du facteur R : 0.083

3-1-3 Paramètre de position, écarts types positionnels et facteurs d'agitation thermique isotrope

	x	y	z	$\sigma x(\mathring{A})$	$\sigma y(\mathring{A})$	$\sigma z(\mathring{A})$	$B(\mathring{A}^2)$
Ti	1/2	0	1/2	0	0	0	0.50
F_1	0.275	0.945	0.282	0.009	0.014	0.008	2.15
F_2	0.264	0.382	0.061	0.010	0.016	0.009	2.25
F_3	0.382	0.643	0.119	0.009	0.014	0.009	1.80
Cu	0	0	0	0	0	0	0.30
O_1	0.232	0.375	0.423	0.012	0.013	0.008	1.90
O_2	0.134	0.656	0.387	0.012	0.014	0.009	2.00

TABLEAU 3-1-3

L'appendice 1 donne les facteurs de structure calculés et observés.

3-1-4 Ions complexes

3-1-4-a $(TiF_6)^{2-}$

Les anions $(TiF_6)^{2-}$ sont des octaèdres réguliers appartenant au groupe de symétrie ponctuel O_h aux erreurs expérimentales près.

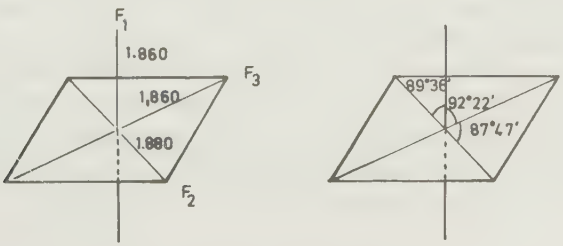


Fig.3-1-4a;L'ion $(TiF_6)^{2-}$

Les distances, angles, écarts types sur les distances et les angles sont donnés dans le tableau 3-1-4a.

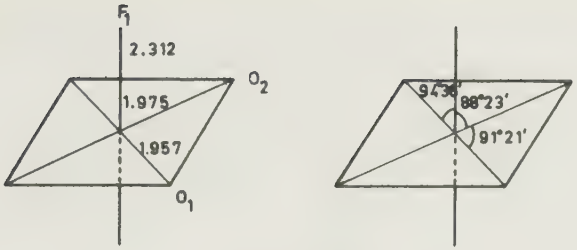
	d(Å)	σ_d(Å)		θ°	σ_θ(°)
Ti - F_1	1.860	0,030	F_1-Ti-F_2	87°47'	1°20
Ti - F_2	1.880	0,030	F_1-Ti-F_3	92°22'	1°20
Ti - F_3	1.859_9	0,030	F_2-Ti-F_3	89°36'	1°20
F_1 - F_2	2.590	0,033			
F_1 - F_3	2.682	0,034			
F_2 - F_3	2.652	0,036			
F_2 - F'_3	2.635	0,028			

TABLEAU 3-1-4-a

Les distances Ti-F sont équivalentes au seuil de probabilité de 0.1% et les angles F - Ti - F ne diffèrent pas significativement de 90°, leur valeur moyenne est 90°45' (σ_θ = 1°20').

3-1-4-b $(Cu(H_2O)_4)^{2+}$

Les cations Cu^{2+} sont entourés directement par quatre molécules d'eau pour former l'ion complexe plan carré $(Cu(H_2O)_4)^{2+}$. Les distances Cu-OH_2 sont équivalentes au seuil de probabilité de 0,1% leur valeur moyenne est 1,966 Å (σ = 0,025 Å) : les angles H_2O-Cu-OH_2 ne diffèrent pas significativement de 90° (seuil de probabilité de 0,1 %). Chaque ion de ce type est situé entre deux octaèdres $(TiF_6)^{2-}$, les distances $F_1 \cdots Cu$ étant égales à 2.312 Å , la coordinence des atomes de cuivre est de six. Le groupe de symétrie du polyèdre de coordination du cuivre n'est cependant que C_{2v}, l'angle F_1 - Cu - O_1 différant significativement de 90°.



L'ION $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$

Fig:3-1-4b

Les distances, angles, écarts type sur ces distances et angles sont donnés dans le tableau 3-1-4b

	d(Å)	σ_d(Å)		θ°	σ_θ(°)
Cu - O_1	1.957	0.025	O_1 - Cu - O_2	91°21'	1°20'
Cu - O_2	1.975	0.025	F_1 - Cu - O_1	94°36'	1°20'
Cu - F_1	2.312	0.030	F_1 - Cu - O_2	88°23'	1°20'
O_1 - O_2	2.811	0.038	Cu - F_1 - Ti	143°56'	1°20'
O_1 - O_2'	2.749	0.036			
O_1 - F_1	3.153	0.037			
O_2 - F_1	3.003	0.035			

TABLEAU 3-1-4 b

3-1-5 Distances interioniques et liaisons hydrogène

Proche entourage des molécules d'eau :

		d(Å)	σ_d(Å)	N°
H_2O (1)	$O_1 - F_2$	2.733	0.035	1
	$O_1 - F_2'$	2.702	0.035	2
	$F_2 - O_1 - F_2'$	112°20'	1°20'	
H_2O (2)	$O_2 - F_3$	2.679	0.035	3
	$O_2 - F_3'$	2.746	0.035	4
	$F_3 - O_2 - F_3'$	103°30'	1°20'	

TABLEAU 3-1-5

3-1-6 Organisation de la structure

La disposition des ions complexes $(Cu(H_2O)_4)^{2+}$ entre deux octaèdres $(TiF_6)^{2-}$ conduit à l'existence de chaînes infinies $...(Cu(H_2O)_4)^{2+}...(TiF_6)^{2-}...(Cu(H_2O)_4)^{2+}...$ allongées suivant l'axe [101] de la maille période. Ces chaînes sont brisées, les angles Ti - F_1 - Cu étant différents de 180° (tableau 3-1-4b figure 3-1-6-1).

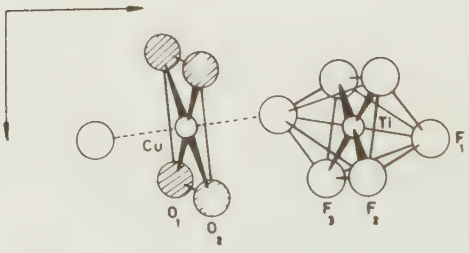


Fig 3-1-6-1

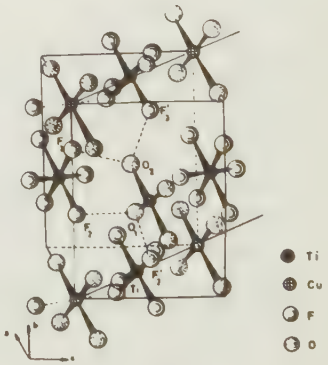


Fig.3-1-6-2;
Environnement
des molécules d'eau

Les chaînes ... $(Cu(H_2O)_4)^{2+}$...$(TiF_6)^{2-}$...$(Cu(H_2O)_4)^{2+}$... sont reliées entre-elles par des liaisons hydrogène fortes du type O-H...F (Tableau 2-1-5, figure 3-1-6-2). Chaque molécule d'eau du type (1) échange deux liaisons hydrogène fortes (1 et 2 du tableau 3-1-5) avec deux atomes de fluor de deux octaèdres $(TiF_6)^{2-}$ appartenant à deux chaînes voisines et, de même, chaque molécule d'eau du type (2) échange deux liaisons hydrogène avec deux atomes de fluor de deux octaèdres $(TiF_6)^{2-}$ de deux chaînes voisines (3 et 4 du tableau 3-1-5).

Les atomes de fluor F_2 et F_3 des liaisons hydrogène 1 et 3 du tableau 3-1-5 appartiennent au même octaèdre $(TiF_6)^{2-}$ de sorte que chaque ion complexe $(Cu(H_2O)_4)^{2+}$ et de ce fait chaque chaîne ... $(Cu(H_2O)_4)^{2+}$ ... $(TiF_6)^{2-}$ ... $(Cu(H_2O)_4)^{2+}$ ... est liée par liaison hydrogène à 2 x 3 autres chaînes du même type (Figure 3-1-6-2).

3-2 NH_4 Cu TiF_7 . 4 H_2O

3-2-1 Préparation

L'heptafluorotitanate de cuivre et d'ammonium tétrahydraté a été préparé selon une méthode de MARIGNAC (37); ce composé cristallise sous forme de parallélépipèdes droits par évaporation lente à l'air d'une solution aqueuse d'acide fluorhydrique contenant, en quantités stoechiométriques, du fluorure de titane, du fluorure de cuivre et du fluorure d'ammonium.

3-2-2 Données cristallographiques

Système : quadratique

a = b = 7.671 $\pm$ 0.004 Å

c = 8.271 $\pm$ 0.005 Å

densité observée : 2.27 $\pm$ 0.05

Nombre de molécules par maille : 2

densité calculée : 2.28

Groupe spatial : P 4/n

nombre de réflexions utilisées : 242

nombre de réflexions par paramètre : 9/13

valeur finale du facteur R : 0,10

3-2-3 Paramètres de position, écarts type positionnels et facteurs d'agitation thermique isotrope

	x	y	z	σ_x(Å)	σ_y(Å)	σ_z(Å)	B(Å^2)
Ti	1/4	1/4	0.1696	0	0	0.001	0.20
Cu	1/4	1/4	0.6696	0	0	0.001	0.16
F_1	1/4	1/4	0.3980	0	0	0.018	2.75
F_1'	1/4	1/4	0.9376	0	0	0.017	2.75
F_2	0.3647	0.4603	0.1707	0.005	0.006	0.010	4.23
O	0.3285	0.4910	0.6725	0.007	0.007	0.012	2.55
F_3	1/4	3/4	1/2	0	0	0	1.44
N	1/4	3/4	0	0	0	0	2.73

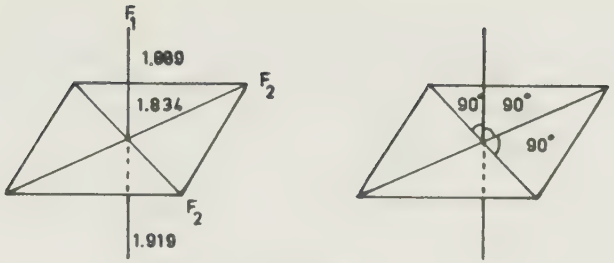
TABLEAU 3-2-3

L'appendice 2 donne les valeurs des facteurs de structure calculés et observés.

3-2-4 Ions complexes

3-2-4-a $(TiF_6)^{2-}$

Les atomes de titane sont hexacoordinés sous forme d'octaèdres $(TiF_6)^{2-}$



L'ION $[TiF_6]^{2-}$

Fig:3-2-4a

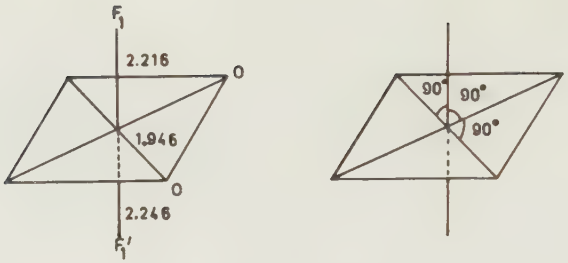
Les distances et écarts type sur ces distances sont :

	d(Å)	σ_d(Å)
Ti - F_1	1.889	0.027
Ti - F_1'	1.919	0.025
Ti - F_2	1.838	0.020
F_1 - F_2	2.640	0.032
F_1' - F_2	2.650	0.030
F_2 - F_2'	2.598	0.028

Le titane étant situé sur un axe d'ordre quatre, les angles F - Ti - F de l'octaèdre $(TiF_6)^{2-}$ sont égaux à 90°. Les distances Ti-F_1, Ti-F_1' et Ti-F_2 ne sont pas significativement différentes (t_o = 2,6 entre Ti-F_1' et Ti-F_2). Aux erreurs expérimentales près les octaèdres $(TiF_6)^{2-}$ appartiennent donc au groupe de symétrie ponctuel O_h.

3-2-4-b $(Cu(H_2O)_4)^{2+}$

Les atomes de cuivre sont entourés directement par quatre molécules d'eau pour former l'ion complexe plan carré $(Cu(H_2O)_4)^{2+}$. Toutefois, comme dans Cu Ti F_6 . 4 H_2O, chaque plan carré de ce type est situé entre deux octaèdres $(TiF_6)^{2-}$, la coordinence du cuivre est donc de six.



L'ION $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$

Fig:3-2-4b

Les distances et écarts type sur les distances sont :

	d(Å)	σ_d(Å)
Cu - O	1.946	0.024
Cu - F_1	2.216	0.027
Cu - F_1'	2.246	0.025

Les atomes de cuivre sont également situés sur des axes quaternaires, l'ion $(Cu(H_2O)_4)^{2+}$ appartient donc au groupe de symétrie ponctuel D_{4h}. Les distances Cu-F_1 et Cu - F_1' sont équivalentes au seuil de probabilité de 0,1 %.

3-2-4-c NH_4^+ et F^-

Les ions NH_4^+ et F^- sont placés sur des axes $\bar{4}$ de la maille période et ont un entourage tétraédrique. Ces ions sont reliés par liaisons hydrogène aux ions complexes $(TiF_6)^{2-}$ et $(Cu(H_2O)_4)^{2+}$.

L'environnement immédiat de ces ions est décrit dans le tableau 3-2-4c.

		d(Å)ou θ°	σ_d(Å)ou σ_θ(°)
NH_4^+	N - H ...F_2	2.775	0.021 (4x par $\bar{4}$)
	F_2 - N - F_2'	118°51'	1°10'
	F_2 - N - F_2''	105°20'	1°10'
F_3^-	F_3 - O	2.520	0.026 (4x par $\bar{4}$)
	O - F_3 - O'	110°55'	1°25'
	O - F_3 - O''	108°39'	1°25'

TABLEAU 3-2-4c

3-2-5 Organisation de la structure

La disposition en alternance des ions $(TiF_6)^{2-}$ et $(Cu(H_2O)4)^{2+}$ sur les axes 4 de la maille période, donne lieu à l'existence de chaînes droites ...$(TiF_6)^{2-}$ ... $(Cu(H_2O)_4)^{2+}$ ... $(TiF_6)^{2-}$ (figure 3-2-5-1). Ces chaînes sont parallèles entre-elles et reliées par des liaisons hydrogène aux ions $(NH_4)^+$ et F^- situés sur les axes $\bar{4}$ de la maille période (tableau 3-2-4c).

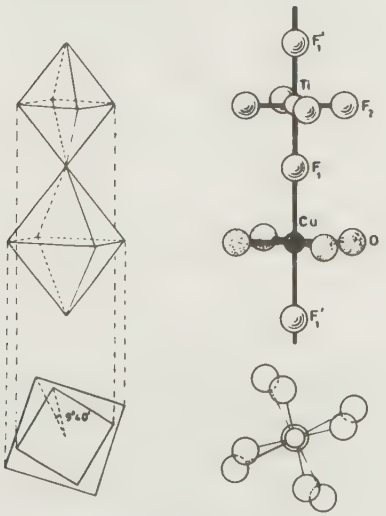


Fig.3-2-5-1;Motif élémentaire d'une chaîne

Les chaînes sont également directement reliées entre-elles par des liaisons hydrogène, chaque atome de fluor F_2 étant à 2.713 Å (σ_d = 0.035 Å) d'un atome d'oxygène du groupement $(Cu(H_2O)_4)^{2+}$. La figure (3-2-5-2) donne une vue d'ensemble de la structure.

L'heptafluorotitanate de cuivre et d'ammonium est un sel double dérivant de $CuTiF_6 \cdot 4\ H_2O$, la formule appropriée du composé est $CuTiF_6 \cdot 4\ H_2O \cdot NH_4F$.

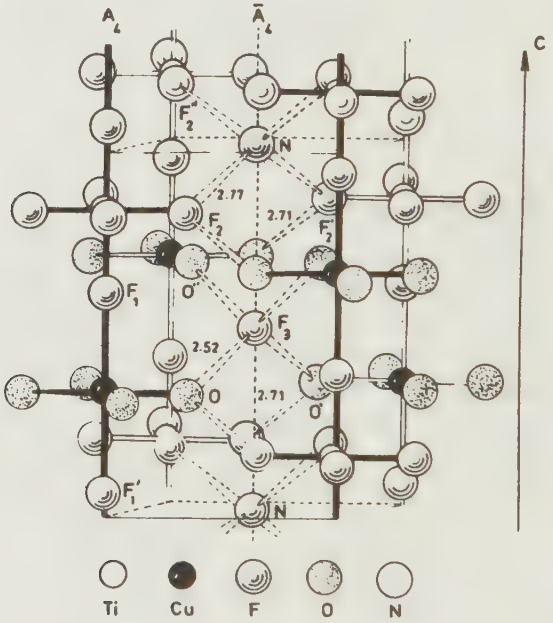


Fig.3-2-5-2;Entourage de F_3 et de N et liaisons hydrogène

3-3 $Na_3\ H\ TiF_8$

3-3-1 Préparation

L'octofluorotitanate acide de sodium, $Na_3\ H\ TiF_8$, cristallise à partir d'une solution aqueuse d'acide fluorhydrique contenant $Na_2\ TiF_6$ et NaF, ce dernier étant en excès; les cristaux se forment par évaporation lente à l'air; ils sont incolores et se présentent sous forme d'aiguilles allongées (38).

3-3-2 Données cristallographiques

système : orthorhombique

a = 7.182 ± 0.008 Å

b = 13,86 ± 0.01 Å

c = 6,538 ± 0.006 Å

densité observée : 2.80 ± 0.06

nombre de molécules par maille : 4

densité calculée : 2.76

groupe spatial : Cmcm

nombre de réflexions utilisées : 248

nombre de réflexions par paramètre : 13

valeur finale du facteur R : 0.105

3-3-3 Paramètres de position, écarts type positionnels et facteurs de température isotropes

	x	y	z	σ(Å)	B(Å)
Ti	0	0.144	1/4	0.002	0.6
Na_1	0	0.686	1/4	0.003	2.0
Na_2	0.245	0.395	1/4	0.003	2.0
F_1	0.190	0.052	1/4	0.003	2.2
F_2	0.189	0.240	1/4	0.003	1.3
F_3	0	0.147	0.040	0.003	2.2
F_4	0	0.416	0.031	0.003	2.0

TABLEAU 3-3-4

L'appendice 3 donne les valeurs des facteurs de structure calculés et observés.

3-3-4 Ions complexes

3-3-4-a $(TiF_6)^{2-}$

L'atome de titane et les atomes de fluor F_1, F_2 et F_3 forment des octaèdres $(TiF_6)^{2-}$ réguliers aux erreurs expérimentales près.

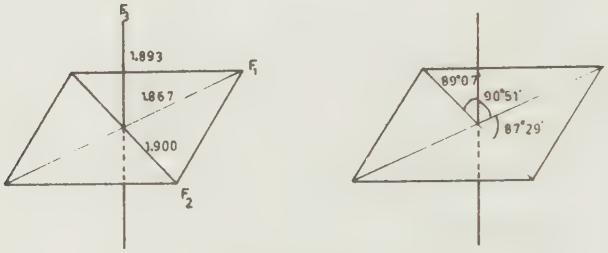


Fig.3-3-4;L'ion $(TiF_6)^{2-}$

Distances, angles et écarts type sur ces distances et angles.

	d	σ_d(Å)		θ°	σ_θ(°)
Ti - F_1	1.867	0.008	F_1-Ti-F_2	87°29'	35'
Ti - F_2	1.900	0.008	F_1-Ti-F_3	90°51'	35'
Ti - F_3	1.893	0.008	F_2-Ti-F_3	89°07'	35'

Les distances Ti-F ne sont pas significativement différentes entre-elles et les angles F-Ti-F ne diffèrent pas significativement de 90°.

3-3-4-b $(HF_2)^-$

Les atomes de fluor F_4 n'appartiennent pas aux ions complexes $(TiF_6)^{2-}$; ces atomes sont associés par des centres de symétrie et distants de 2.36 Å. Cette distance montre que les deux atomes de fluor F_4 sont associés par l'intermédiaire du proton H^+ pour former l'ion $(HF_2)^-$.

3-3-5 Entourage des atomes de sodium

Chaque atome de sodium Na_1 et Na_2 est entouré par dix atomes de fluor; les distances Na-F sont indiquées dans le tableau suivant:

	d(Å)		σ_d(Å)
$Na_1 - F_4$	2.315	(2x)	0.010
$- F_2$	2.355	(2x)	0.010
$- F_3$	2.699	(2x)	0.010
$- F_1$	2.899	(2x)	0.010
$- F_2'$	3.680	(2x)	0.010
$Na_2 - F_2$	2.185		0.010
$- F_1$	2.225		0.010
$- F_4$	2.285	(2x)	0.010
$- F_3$	2.360	(2x)	0.010
$- F_1'$	3.378		0.010
$- F_4'$	3.650	(2x)	0,010
$- F_2'$	3.792		0.010

3-3-6 Description de la structure

La structure peut être décrite comme un assemblage d'ions complexes $(TiF_6)^{2-}$, $(HF_2)^-$ et d'ions Na^+. La projection de la structure suivant [001] est représentée sur la figure 3-3-6.

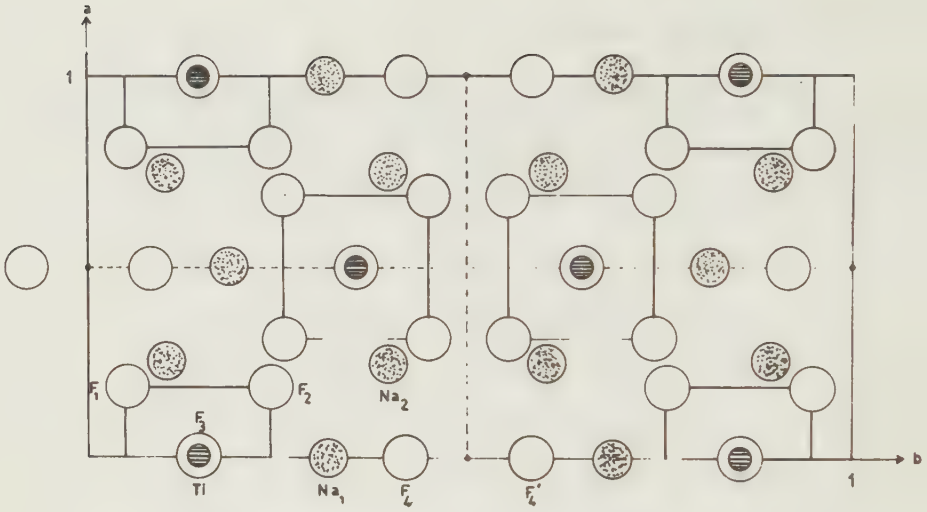


Fig.3-3-6;Projection de la structure suivant l'axe [001].

Na_3 H TiF_8 est un sel double, la formule appropriée est Na_2 TiF_6 . Na HF_2.

CHAPITRE IV

DESCRIPTION DES STRUCTURES CRISTALLINES DE $CuZrF_6.4\ H_2O$ - $K_2Cu(ZrF_6)_2.6\ H_2O$ - $Cu_2ZrF_8.12\ H_2O$ - $Cu_3(ZrF_7)_2.16\ H_2O$.

4-1 $Cu\ ZrF_6.4\ H_2O$

4-1-1 Préparation

Ce composé n'était pas connu avant cette étude. L'hexafluorozirconate de cuivre tétrahydraté se forme comme premier composé lors de la préparation à chaud de $Cu_3\ (ZrF_7)_2.16\ H_2O$; il faut retirer les cristaux de la solution mère à une température supérieure à 50°C, sinon ils se dissolvent pour former $Cu_3\ (ZrF_7)_2.16\ H_2O$.

4-1-2 Données cristallographiques

Système : monoclinique

a = 5.691 ± 0.005 Å

b = 10.030 ± 0.010

c = 7.592 ± 0.007

β = 103.53° ± 0.10°

densité observée : 2,63 ± 0,06

Nombre de molécules par maille : 2

densité calculée : 2.68

groupe spatial : $P\ 2_1/c$

Nombre de réflexions utilisées : 818

Nombre de réflexions par paramètre : 37

Valeur finale du facteur R : 0.066

4-1-3 Paramètres de position, écarts-type positionnels et facteur d'agitation thermique isotrope

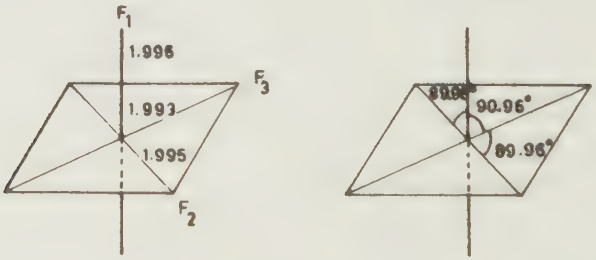
	x	y	z	σ_x(Å)	σ_y(Å)	σ_z(Å)	B(Å^2)
Zr	1/2	0	1/2	0,000	0,000	0	1.02
F_1	0.2464	0.9659	0.2739	0,010	0,013	0,013	2.60
F_2	0.2835	0.3679	0.0796	0,010	0,010	0,010	2.35
F_3	0.3596	0.6428	0.1209	0,014	0,009	0,010	2.35
Cu	0	0	0	0	0	0	1.34
O_1	0.2289	0.3755	0.4237	0,012	0,012	0,009	2.30
O_2	0.1417	0.6541	0.3974	0,017	0,011	0,012	2.20

Les facteurs de structure observés et calculés sont donnés dans l'appendice 4.

4-1-4 Ions complexes

4-1-4-a $(ZrF_6)^{2-}$

Les atomes de zirconium sont hexacoordinés, le polyèdre de coordination étant un octaèdre.



L'ION $[ZrF_6]^{2-}$

Fig:4-1-4a

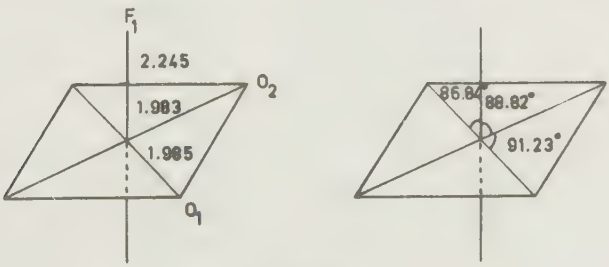
Distances, angles, écarts type sur les distances et sur les angles.

	d(Å)	σ_d(Å)		θ(°)	σ_θ(°)
Zr - F_1	1.996	0,010	F_1 - Zr - F_2	89,96	0.44
Zr - F_2	1.995	0,010	F_1 - Zr - F_3	90,96	0.46
Zr - F_3	1.993	0,011	F_2 - Zr - F_3	89,96	0.44
F_1 - F_2	2.821	0,013			
F_1 - F_3	2.844	0,016			
F_2 - F_3	2.831	0,013			
F_2 - F_3'	2.823	0,016			

Les distances Zr-F sont équivalentes au seuil de probabilité de 0,1 % et les angles F - Zr - F valent 90° aux erreurs expérimentales près; le zirconium étant situé sur un centre de symétrie de la maille, l'octaèdre $(ZrF_6)^{2-}$ appartient au groupe de symétrie ponctuel O_h.

4-1-4-b $(Cu(H_2O)_4)^{2+}$

Chaque atome de cuivre est entouré directement par 4 molécules d'eau pour former l'ion complexe plan carré $(Cu(H_2O)_4)^{2+}$; chaque ion de ce type est situé entre deux octaèdres $(ZrF_6)^{2-}$, la liaison Cu-F valant 2.245 Å (σ = 0.011 Å)- la coordinence des atomes de cuivre est donc de six. La valeur de la liaison Cu-F, nettement plus longue que la liaison Cu-F normale trouvée dans $CuF_2.2\,H_2O$, (39) justifie cepen-



L'ION $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$

Fig:4-1-4b

dant l'écriture de $(Cu(H_2O)_4)^{2+}$ pour le proche entourage des atomes de cuivre.

Distances, angles, écarts type sur les distances et les angles.

	d(Å)	σ_d(Å)		θ(°)	σ_θ(°)
Cu - O_1	1.985	0,012	O_1 - Cu - O_2	91.23	0.49
Cu - O_2	1.983	0,013	O_1 - Cu - F_1	86.84	0.44
Cu - F	2.245	0,011	O_1 - Cu - F_2	88,82	0.49
F_1 - O_1	2.914	0,014	Zr - F_1 - Cu	139,94	0.64
F_1 - O_2	2.965	0,017			
O_1 - O_2	2.836	0,016			

TABLEAU 4-1-4-2

Remarque : l'angle O_1 - Cu - F_1 est significativement différent de 90°, le groupe de symétrie ponctuel de l'ensemble $Cu(H_2O)_4)^{2+}$ et des deux fluors est donc C_{2v}.

4-1-5 Distances interioniques et liaisons hydrogène

Proche entourage des molécules d'eau :

		d(Å)ou θ(°)	σ_d(Å)ou σ_θ(°)
H_2O (1)	O_1 - F_2	2.703	0.014
	O_1 - F_2'	2.699	0.015
	F_2 - O_1 - F_2'	111.74	0.48
H_2O (2)	O_2 - F_3	2.679	0.016
	O_2 - F_3'	2.725	0.014
	F_3 - O_2 - F_3'	106.84	0.51

TABLEAU 4-1-5

4-1-6 Organisation de la structure

Le composé $CuZrF_6.4\ H_2O$ est isotype avec $Cu\ TiF_6.4\ H_2O$, l'organisation de la structure cristalline de $CuZrF_6.4\ H_2O$ est donc la même que celle de $Cu\ TiF_6.4\ H_2O$. Les figures 4-1-6-1 et 4-1-6-2 rappellent cette organisation.

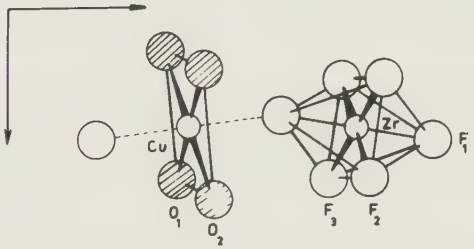


Fig : 4-1-6-1

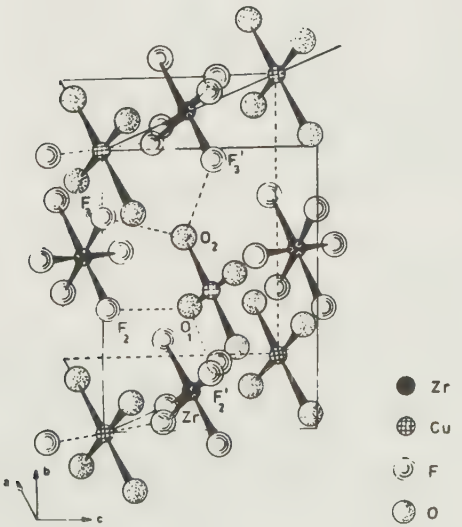


Fig.4-1-6-2;Environnement des molécules d'eau

4-2 $K_2 Cu(ZrF_6)_2 . 6 H_2O$

4-2-1 Préparation

Les cristaux de $K_2Cu(ZrF_6)_2 . 6 H_2O$ se forment par évaporation lente à l'air d'une solution contenant, en quantités stoechiométriques, du fluorure de cuivre, du fluorure de potassium et du tétrafluorure de zirconium dans l'acide fluorhydrique aqueux. Cette préparation n'avait jamais été réalisée.

4-2-2 Données cristallographiques et détermination de la structure

Système : monoclinique

a = 6,631 ± 0,006 Å

b = 9,981 ± 0,010

c = 12,921 ± 0,012

β = 114.20° ± 0.15°

Densité observée : 2.60 ± 0.05

Nombre de motifs par maille : 2

Densité calculée : 2.64

Groupe spatial : $P2_1/c$

Nombre de réflexions utilisées : 1750

Nombre de réflexions par paramètre : 38

Valeur finale du facteur R : 0.065

L'extinction pratiquement complète des intensité diffractées des réflexions telles que k + l = 2n + 1, montre que les atomes lourds, Zr, Cu et K occupent des positions particulières ou semi-particulières du groupe $P\ 2_1/c$, aussi l'application de la méthode de l'atome lourd ne permet pas de lever l'indétermination des phases pour ce composé. Les signes des facteurs de structure ont été déterminés par la méthode d'addition symbolique de KARLE. Les intensités diffractées ont été mises à l'échelle absolue par la méthode de Wilson. Les

signes de 204 réflexions dont les facteurs de structure normalisés sont compris entre 1,8 et 3,3 , ont été déterminés en choisissant comme origine les réflexions $32\bar{4}$ (E = 2.57), 435 (E = 2.40) et $212\ \bar{1}$ (E = 2,18) avec le signe + et les réflexions 422 (E = 2,56), $10\bar{8}$ (E = 1,80) et 317 (E = 2,30) avec respectivement les fonctions signes a, b et c qui se sont avérées positives. La fonction densité électronique calculée avec ces 204 réflexions, comparée à celle calculée avec les contributions des atomes de zirconium et de cuivre dont les coordonnées relatives ont été déterminées par la fonction de Patterson, nous ont permis de localiser l'ensemble des autres atomes.

4-2-3 Paramètres de positions, écarts type positionnels et coefficients de température isotropes

	x	y	z	σ_x(Å)	σ_y(Å)	σ_z(Å)	B(Å)
Zr	0.1915	0.4865	0.1482	0,0008	0,0009	0,0010	0.92
F_1	-0.0684	0.5331	0.1848	0,0070	0,0084	0,0094	1.90
F_2	0.3758	0.4727	0.3211	0,0073	0,0075	0,0074	1.70
F_3	0.4263	0.4371	0.0978	0,0100	0,0110	0,0120	2.75
F_4	-0.0262	0.3845	-0.0031	0,0110	0,0100	0,0095	2.00
F_5	0.3395	0.6681	0.1911	0,0100	0,0090	0,0100	1.95
F_6	0.1612	0.2907	0.1895	0,0088	0,0068	0,0100	1.80
Cu	0	0	0	0	0	0	1.20
O_1	0.2680	0.1118	0.0713	0,0091	0,0098	0,0121	1.65
O_2	-0.0844	0.1108	-0.1433	0,0120	0,0100	0,0105	1.85
O_3	-0.2134	0.1415	0.0564	0,0123	0,0099	0,0130	1.75
K	0.3783	0.2182	0.4134	0,0031	0,0028	0,033	1.90

Les facteurs de structure observés et calculés sont donnés dans l'appendice 5.

4-2-4 Ions complexes

4-2-4-a $(Zr_2F_{12})^{4-}$

Les atomes de zirconium sont heptacoordinés, le polyèdre de coordination étant une bipyramide pentagonale; deux bipyramides sont associées par une arête équatoriale pour former l'ion complexe $(Zr_2F_{12})^{4-}$.

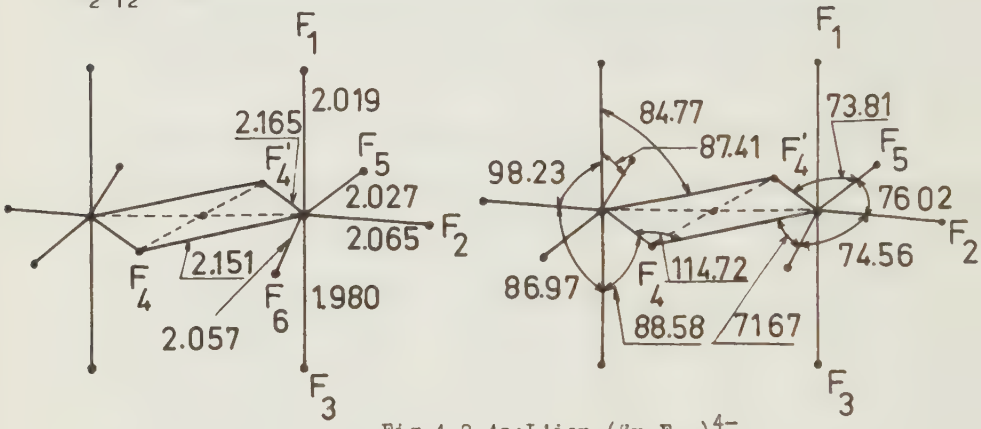


Fig.4-2-4a;L'ion $(Zr_2F_{12})^{4-}$

L'ion $(Zr_2F_{12})^{4-}$ présente trois types de liaisons non équivalentes :

- dans le plan de base de la bipyramide, les distances Zr-F_2, Zr - F_5 et Zr - F_6 sont équivalentes et leur moyenne est égale à 2.029 Å (σ = 0.007 Å)

- perpendiculairement à ce plan de base, les liaisons Zr-F_1 et Zr - F_3 sont également équivalentes (moyenne = 1.999 Å, σ = 0.010 Å)

- les distances Zr-F_4 et Zr - F'_4 du pont Zr-Zr sont équivalentes et leur moyenne vaut 2.158 Å (σ = 0.008 Å).

Les atomes en position équatoriale ne sont pas coplanaires. Le meilleur plan moyen passant par ces atomes admet pour équation :

$$0.7624x - 0.2955y - 0.5757z + 1.3586 = 0.$$

Les atomes F'_4 et F_5 s'écartent respectivement de 0.32 et 0.10 Å de ce plan.

Les distances et angles de l'ion $(Zr_2F_{12})^{4-}$ ainsi que les écarts type sur ces distances et les angles sont donnés dans le tableau 4-2-4a

	d(Å)	σ_d(Å)		θ(°)	σ_θ(°)
Zr - F_1	2.019	0.008	Zr - F_4 - Zr	114.72	0.45
Zr - F_2	2.065	0.006	F_4 - Zr - F_4'	65.28	0.38
Zr - F_3	1.980	0.012	F_4' - Zr - F_5	73.81	0.38
Zr - F_4	2.151	0.008	F_5 - Zr - F_2	76.02	0.34
Zr - F_4'	2.165	0.008	F_2 - Zr - F_6	74.56	0.31
Zr - F_5	2.027	0.008	F_6 - Zr - F_4	71.67	0.36
Zr - F_6'	2.057	0.007	F_1 - Zr - F_2	86.97	0.31
Zr - Zr'	3.655	0.001	F_1 - Zr - F_4	88.58	0.33
F_1 - F_2	2.808	0.008	F_1 - Zr - F_4'	90.05	0.36
F_1 - F_4	2.964	0.013	F_1 - Zr - F_5	83.48	0.35
F_1 - F_5	2.992	0.012	F_1 - Zr - F_6	95.41	0.36
F_1 - F_6	2.845	0.010	F_3 - Zr - F_2	98.23	0.38
F_3 - F_2	3.058	0.014	F_3 - Zr - F_4	91.28	0.39
F_3 - F_4	2.787	0.013	F_3 - Zr - F_4'	84.77	0.42
F_3 - F_5	2.769	0.015	F_3 - Zr - F_5	92.88	0.41
F_3 - F_6	2.887	0.016	F_3 - Zr - F_6	87.41	0.42
F_4 - F_4'	2.328	0.014			
F_4' - F_5	2.520	0.011			
F_5 - F_2	2.520	0.012			
F_2 - F_6	2.496	0.009			
F_6 - F_4	2.465	0.012			

TABLEAU 4-2-4-a

4-2-4-b $(Cu(H_2O)_6)^{2+}$

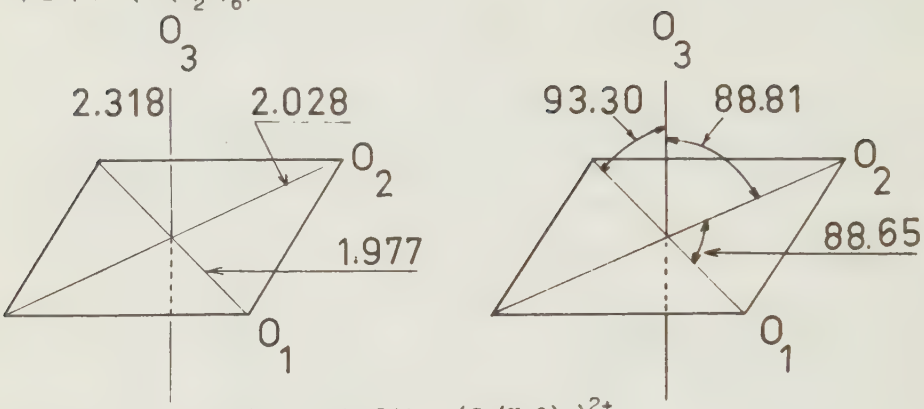


Fig.4-2-4b;L'ion $(Cu(H_2O)_6)^{2+}$

Le tableau 4-2-4-b donne les distances, angles et les écarts type sur ces distances et angles observés dans $(Cu(H_2O)_6)^{2+}$.

	d(Å)	σ_d(Å)		θ(°)	σ_θ(°)
Cu - O_1	1.977	0.008	O_1 - Cu - O_2	88.65	0.42
Cu - O_2	2.028	0.010	O_1 - Cu - O_3	93.30	0.41
Cu - O_3	2.318	0.013	O_2 - Cu - O_3	88.81	0.42
O_1 - O_2	2.799	0.012			
O_1 - O_3	3.132	0.016			
O_2 - O_3	3.048	0.019			

TABLEAU 4-2-4-b

Les distances Cu-O_1 et Cu-O_2 sont significativement différentes au seuil de probabilité de 1 %; elles sont significativement différentes de la distance Cu-O_3. Les angles de l'ion ne sont pas significativement différents de 90° sauf peut-être l'angle O_1 - Cu - O_3. Le groupe de symétrie de l'ion complexe $(Cu(H_2O)_6)^{2+}$ est donc au moins C_i

4-2-4-c K^+

Les K^+ sont localisés entre les ions complexes $(Zr_2 F_{12})^{4-}$ et $(Cu(H_2O)_6)^{2+}$ comme le montre la figure 4-2-6-1.

	d(Å)	σ_d(Å)
K - F_1	2.670	0.012
K - F_2	2.797	0.012
K - F_3	2.752	0.012
K - F_5	2.766	0.012
K - F_6	2.746	0.009
K - O_1	2.963	0.012
K - O_3	2.930	0.010

TABLEAU 4-2-4-c

4-2-5 Distances interioniques

Proche entourage des molécules d'eau

		d(Å)	σ_d(Å)	N°
H_2O (1)	O_1 - F_2	2.600	0.010	1
	O_1 - F_6	2.628	0.015	2
	F_2 - O_1 - F_6	117.08	0.45	
H_2O (2)	O_2 - F_1	2.687	0.014	3
	O_2 - F_5	2.693	0.013	4
	F_1 - O_2 - F_5	118.81	0.48	
H_2O (3)	O_3 - F_2	2.810	0.015	5
	O_3 - F_4	2.965	0.016	6
	O_3 - F_6	2.800	0.012	7
	F_2 - O_3 - F_4	114.96	0.46	
	F_2 - O_3 - F_6	159.11	0.52	
	F_4 - O_3 - F_6	52.03	0.46	

TABLEAU 4-2-5

4-2-6 Organisation de la structure

La structure cristalline de $K_2CuZr_2F_{12}.6\ H_2O$ est du type ionique; elle est formée par l'association d'ions complexes $(Zr_2F_{12})^{4-}$, $(Cu(H_2O)_6)^{2+}$ et d'ions K^+. Un grand nombre de liaisons faibles du type pont hydrogène, existe entre les atomes de fluor des anions $(Zr_2F_{12})^{4-}$ et les molécules d'eau des cations $(Cu(H_2O)_6)^{2+}$. Ce réseau de liaisons hydrogène est particulièrement dense dans les directions parallèles au plan (100) comme le montre la figure 4-2-6-1, aussi, pour décrire la structure, nous la décomposerons en "feuillets" parallèles au plan (100).

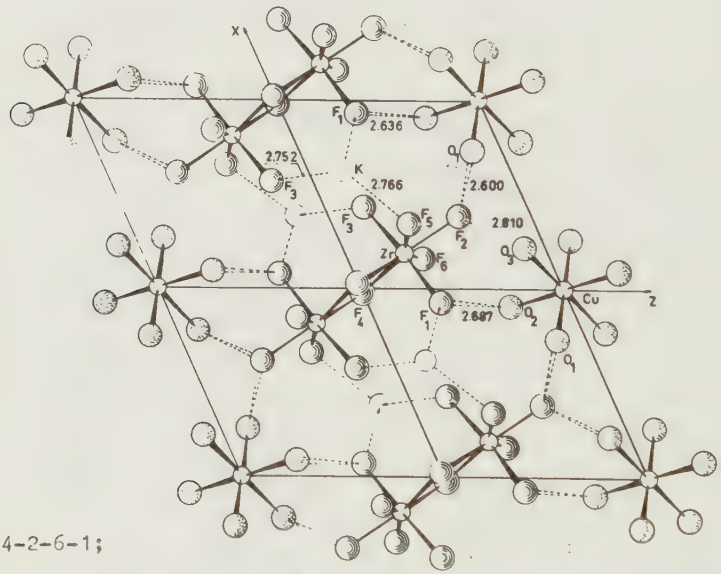


Fig.4-2-6-1;

Environnement d'un ion $(Zr_2F_{12})^{4-}$ entre les cotes y=1/4 et y=3/4

La figure 4-2-6-2 représente l'environnement immédiat d'un ion $(Zr_2F_{12})^{4-}$ d'un tel "feuillet". Les distances O-H...F intra"feuillet" les plus courtes sont au nombre de six (N° 2,4,6 et 7 du tableau 4-2-5, figure 4-6-2-2 et N° 3 et 5 de ce tableau, figure 4-6-2-1). La distance O...F inter-"feuillet" la plus courte correspondant de façon

certaine à une liaison par pont hydrogène est égale à 2.600 Å ($O_1 \ldots F_2$, figure 4-6-2-1).

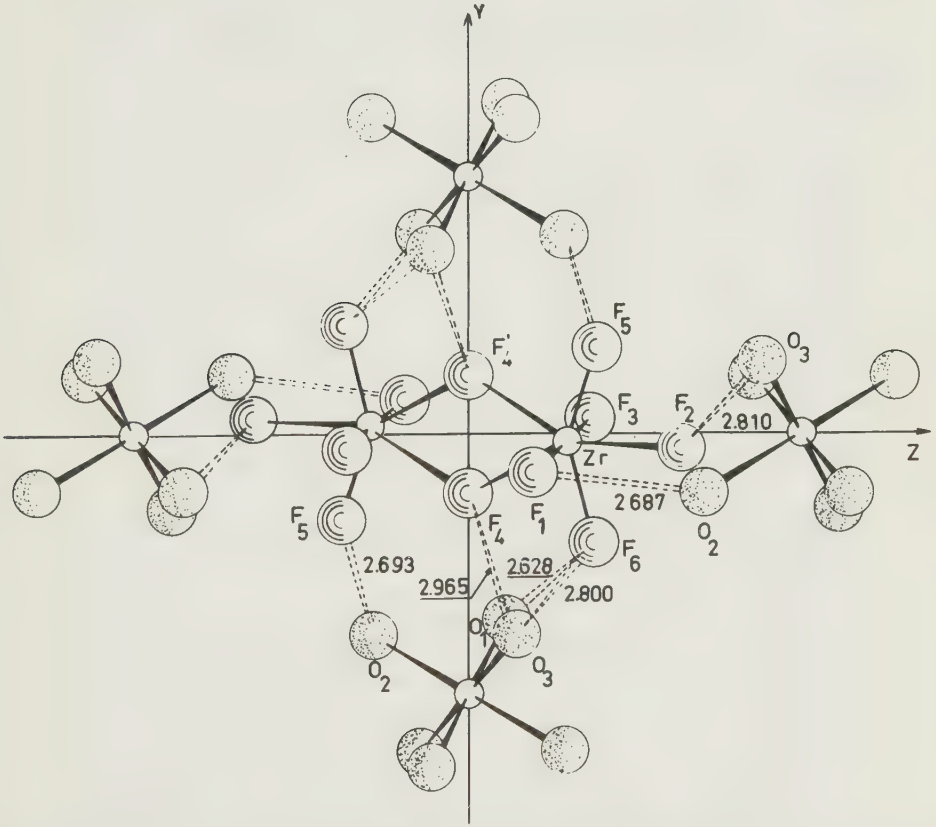


Fig.4-2-6-2;Entourage d'un ion $(Zr_2F_{12})^{4-}$ au voisinage du plan x=0

Les ions K^+ sont situés entre les "feuillets"; ils sont reliés à des atomes de fluor de $(Zr_2F_{12})^{4-}$ (tableau 4-2-4-c) et à deux molécules d'eau $(H_2O)_1$ et $(H_2O)_3$ de $(Cu(H_2O)_6)^{2+}$.

4-3 $Cu_2ZrF_8.12\ H_2O$

4-3-1 Préparation :

$Cu_2ZrF_8.12\ H_2O$ cristallise par évaporation lente à l'air d'une solution aqueuse contenant $Cu_3(ZrF_7)_2.16\ H_2O$ et du fluorure de cuivre (40).

4-3-2 Données cristallographiques

Système : monoclinique

a = 15.909 ± 0.015 Å

b = 9.616 ± 0.009 Å

c = 12.148 ± 0.012 Å

β = 121.69° ± 0.12°

Densité observée : 2.50

Nombre de motifs par maille : 4

Densité calculée : 2.46

Groupe spatial : C 2 /c

Nombre de réflexions utilisées : 1229

Nombre de réflexions par paramètre : 26

Valeur finale du facteur R : 0.055

4-3-3 Paramètres de position, écarts type positionnels et facteurs de température isotropes

	x	y	z	σ_x(Å)	σ_y(Å)	σ_z(Å)	B(Å)
Zr	0	0.2481	0.2500	0	0.0008	0	0.50
Cu	0.3404	0.2529	0.2592	0.0009	0.0010	0.0008	1.38
F_1	0.0045	0.1239	0.1085	0.018	0.011	0.009	2.60
F_2	0.0862	0.3812	0.4025	0.011	0.012	0.008	2.30
F_3	0.1341	0.1335	0.3475	0.008	0.009	0.007	3.10
F_4	0.0974	0.3516	0.2057	0.007	0.012	0.007	2.50
O_1	0.2849	0.4050	0.1354	0.015	0.012	0.009	2.20
O_2	0.4045	0.0967	0.3817	0.019	0.015	0.011	2.15
O_3	0.2104	0.1587	0.1547	0.009	0.013	0.011	1.80
O_4	0.4711	0.3512	0.3732	0.008	0.011	0.008	1.40
O_5	0.2892	0.3778	0.3862	0.009	0.014	0.007	1.70
O_6	0.3974	0.1526	0.1138	0.009	0.012	0.008	1.90

Les facteurs de structures observés et calculés sont donnés dans l'appendice 6.

4-3-4 Ions complexes

4-3-4-a $(ZrF_8)^{4-}$

Les atomes de zirconium sont octocoordinés, le polyèdre de coordination étant un antiprisme d'Archimède. Les distances Zr-F_1, Zr-F_2 et Zr-F_4 sont équivalentes au seuil de probabilité de 0.1 %; la distance Zr-F_3 s'en écarte significativement. Les atomes F_1, F_3, F_1' et F_3' sont pratiquement coplanaires, le meilleur plan passant par ces atomes ayant pour équation y = 1.2284, tandis que les atomes F_2, F_4, F_2' et F_4' ne sont pas dans un plan.

L'antiprisme d'Archimède idéal de symétrie $\bar{8}$ 4 d est caractérisé par le rapport l/s et l'angle θ. Le seul élément de symétrie subsistant dans l'antiprisme $(ZrF_8)^{4-}$ de $Cu_2ZrF_8.12\ H_2O$ est un axe

binaire; toutefois le rapport l/s calculé avec la moyenne des distances l et s et l'angle θ moyen valent respectivement 1.060 et 57.13°, valeurs proches de celles données pour l'antiprisme idéal, 1,057 et 57,3° par HOARD et SILVERTON (41).

Distances, angles, écarts types sur les distances et angles.

	d(Å)	σ_d(Å)		θ(°)	σ_θ(°)
Zr - F_1	2.124	0.013	F_3 - F_1 - F_3'	91.81	0.50
Zr - F_3	2.069	0.009	F_1 - F_3 - F_1'	88.02	0.49
Zr - F_2	2.124	0.007	F_2 - F_4 - F_2'	80.82	0.44
Zr - F_4	2.135	0.009	F_4 - F_2 - F_4'	97.68	0.47
F_1 - F_3	2.529 (s)	0.009	Axe 2 - Zr - F_1	55.80	0.35
F_1 - F_3'	2.528 (s)	0.021	Axe 2 - Zr - F_3	58.77	0.22
F_2 - F_4	2.505 (s)	0.013	Axe 2 - Zr - F_2	51.78	0.30
F_2 - F_4'	2.511 (s)	0.012	Axe 2 - Zr - F_4	62.19	0.24
F_1 - F_2'	2.831 (l)	0.018			
F_1 - F_4'	2.557 (l)	0.016			
F_3 - F_2'	2.689 (l)	0.015			
F_3 - F_4	2.578 (l)	0.014			

Moyenne des distances l : 2.664
moyenne des distances s : 2.514
rapport l/s : 1.060
moyenne de l'angle axe Z-Zr - F : 57,13°

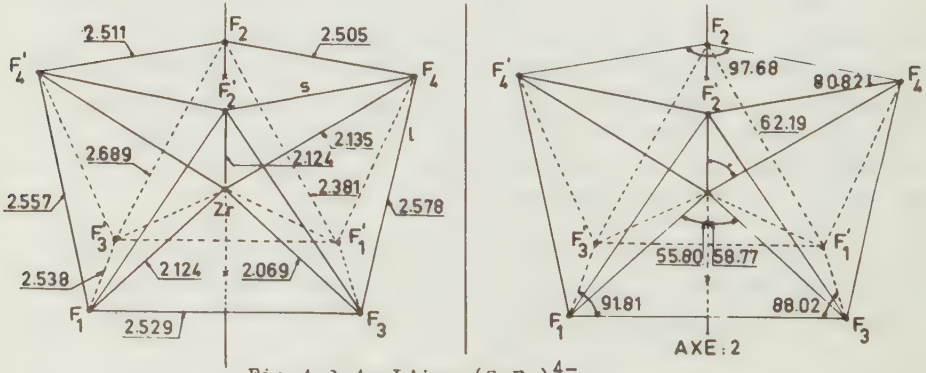


Fig.4-3-4a;L'ion $(ZrF_8)^{4-}$ ∠ Axe 2 - Zr - F_2 = 51,78°

4-3-4-b $(Cu(H_2O)_6)^{2+}$

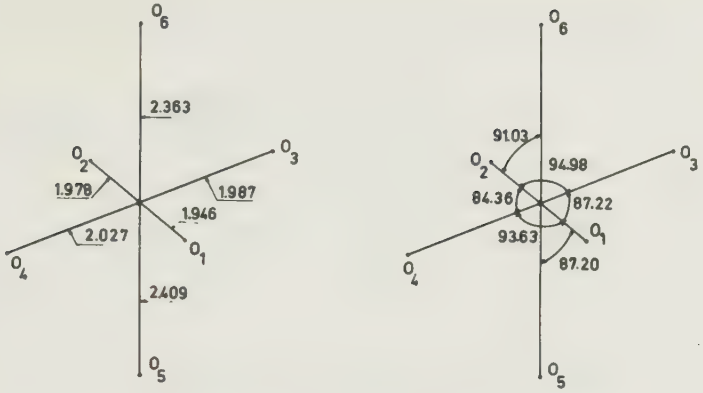


Fig.4-3-4b;L'ion $(Cu(H_2O)_6)^{2+}$

Distances, angles, écarts type sur ces distances d'angles.

	d(Å)	σ_d(Å)		θ(°)	σ_θ(°)
Cu - O_1	1.946	0.010	O_1 - Cu - O_3	87.22	0.49
Cu - O_2	1.978	0.013	O_1 - Cu - O_4	93.63	0.45
Cu - O_3	1.987	0.009	O_1 - Cu - O_5	87.20	0.44
Cu - O_4	2.027	0.007	O_1 - Cu - O_6	85.40	0.44
Cu - O_5	2.409	0.011	O_2 - Cu - O_3	94.98	0.55
Cu - O_6	2.363	0.011	O_2 - Cu - O_4	84.36	0.51
O_1 - O_3	2.713	0.019	O_2 - Cu - O_5	96.38	0.50
O_1 - O_4	2.898	0.011	O_2 - Cu - O_6	91.03	0.50
O_1 - O_5	3.022	0.014			
O_1 - O_6	2.939	0.018			
O_2 - O_3	2.923	0.014	O_3 - Cu - O_5	97.73	0.41
O_2 - O_4	2.690	0.019	O_3 - Cu - O_6	86.01	0.41
O_2 - O_5	3.283	0.021	O_4 - Cu - O_5	84.27	0.36
O_2 - O_6	3.109	0.016	O_4 - Cu - O_6	97.08	0.36
O_3 - O_5	3.195	0.016			
O_3 - O_6	2.980	0.015			
O_4 - O_5	2.989	0.013			
O_4 - O_6	3.298	0.012			

Plans moyens: $Cu-O_1-O_2-O_3-O_4$: 0.324x +0,398y + 0.857z +0,264 = 0

$\chi^2 = 141.01$

	distances
Cu	0.0002
O_1	-0.0644
O_2	-0.0643
O_3	0.0533
O_4	0.0546

$Cu-O_3-O_4-O_5-O_6$: -0.339x +0.78y -0.520z -0.183 = 0

$\chi^2 = 463.22$

	distances
Cu	-0.0022
O_3	-0.0187
O_4	-0.0144
O_5	0.1491
O_6	0.1515

$Cu-O_1-O_2-O_5-O_6$: 0.875x +0.483y +0.006z -5.2118 = 0

$\chi^2 = 38.80$

	distances
Cu	-0.0004
O_1	0.0425
O_2	-0.0394
O_5	-0.0145
O_6	-0.0169

L'octaèdre $(Cu(H_2O)_6)^{2+}$ n'admet aucun élément de symétrie, les angles O - Cu - O étant significativement différents de 90°. L'octaèdre présente la déformation classique de quatre liaisons courtes équivalentes au seuil de probabilité de 1 %. Les déformations observées sont en

grande partie dues à l'effet Jahn-Teller (42) et aux interactions entre ions.

4-3-5 Distances interioniques, liaisons hydrogène

Entourage des molécules d'eau

		d(Å)ou θ°	σ_d(Å) ou σ_θ(°)	N°
H_2O (1)	$O_1 - F_3$	2.500	0.016	1
H_2O (2)	$O_2 - F_2$	2.555	0.017	2
	$O_2 - F_4$	2.578	0.019	3
	$F_2 - O_2 - F_4$	118.68	0.66	
H_2O (3)	$O_3 - F_4$	2.868	0.016	4
	$O_3 - O_5$	2.747	0.019	5
	$F_4 - O_3 - O_5$	137.41	0.66	
H_2O (4)	$O_4 - F_1$	2.629	0.014	6
	$O_4 - F_1'$	2.642	0.016	7
	$O_4 - O_6$	2.989	0.015	8
	$F_1 - O_4 - F_1'$	83.22	0.44	
	$F_1 - O_4 - O_6$	107.45	0.46	
	$F_1' - O_4 - O_6$	123.49	0.48	
H_2O (5)	$O_5 - F_3$	2.795	0.010	9
	$O_5 - F_4$	2.674	0.013	10
	$O_5 - O_3$	2.747	0.019	11
	$F_3 - O_5 - F_4$	124.09	0.49	
	$F_3 - O_5 - O_3$	101.94	0.53	
	$F_4 - O_5 - O_3$	93.08	0.48	
H_2O (6)	$O_6 - F_2$	2.694	0.017	12
	$O_6 - O_4$	2.989	0.015	13
	$F_2 - O_6 - O_4$	115.85	0.43	

TABLEAU 4-4-5

4-3-6 Organisation de la structure

La structure cristalline de $Cu_2ZrF_8.12\ H_2O$ est du type ionique et elle est formée par un assemblage d'ions complexes $(ZrF_8)^{4-}$ et $(Cu(H_2O)_6)^{2+}$. Les atomes de fluor des anions $(ZrF_8)^{4-}$ et les molécules d'eau des cations $(Cu(H_2O)_6)^{2+}$ échangent un grand nombre de liaisons par pont hydrogène, ce réseau est particulièrement dense dans les directions parallèles au plan (001) (Figures 4-3-6-1 et 4-3-6-2) et nous découpons cette structure en "feuillets" parallèles au plan (001).

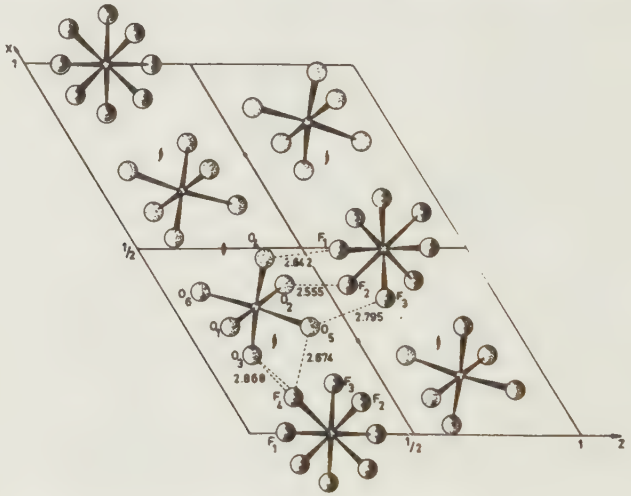


Fig.4-3-6-1;Coupe de la structure aux environs du plan y=1/4

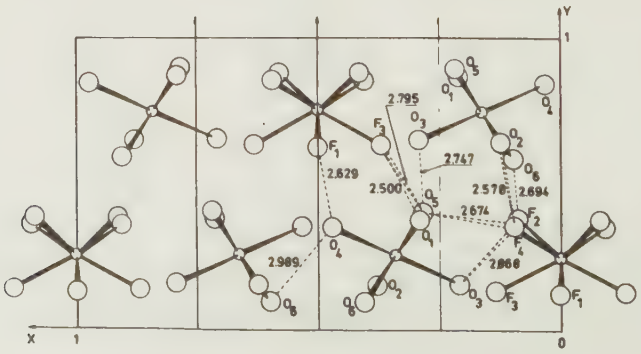


Fig.4-3-6-2;Coupe de la structure aux environs du plan z=1/4

Les liaisons intra"feuillets" sont assurées par des ponts hydrogène de deux types :

- O - H ... F : au nombre de 7 (N° 1, 3, 4, 6, 9, 10 et 12 du tableau 4-3-5).

- O - H ... O : au nombre de 2 (N° 5 et 8 du tableau 4-3-5).

Ces liaisons sont représentées sur la figure 4-3-6-2. Sur la figure 4-3-6-1 sont représentées les liaisons par ponts hydrogène inter-"feuillet" qui sont au nombre de 3 (N° 2, 7 et 9 du tableau 4-3-5).

4-4 $Cu_3 (ZrF_7)_2 . 16 H_2O$

4-4-1 Préparation

Nous avons utilisé la méthode de MARIGNAC (40), évaporation lente à l'air d'une solution aqueuse contenant du tétrafluorure de zirconium et du fluorure de cuivre.

4-4-2 Données cristallographiques

système : monoclinique

a = 10.404 ± 0.010 Å

b = 10.127 ± 0.010

c = 10.886 ± 0.010

β = 91,82 ± 0.10°

densité observée : 2.66

nombre de motifs par maille : 2

densité calculée : 2.68

groupe spatial : $P 2_1/c$

nombre de réflexions utilisées : 1643

nombre de réflexions par paramètre : 24

valeur finale du facteur R : 0.063

4-4-3 Paramètres de positions, écarts type positionnels et d'agitation thermique isotropes

	x	y	z	σ_x(Å)	σ_y(Å)	σ_z(Å)	B(Å^2)
Zr	0.1733	0.4859	0.4797	0.008	0.009	0.010	0.72
F_1	0.1808	0.6180	0.3334	0.0080	0.0094	0.0104	2.78
F_2	-0.00854	0.3837	0.5048	0.0083	0.0085	0.0084	1.98
F_3	0.3639	0.4685	0.4338	0.0110	0.0120	0.0120	1.77
F_4	0.1677	0.4807	0.6688	0.012	0.011	0.010	2.65
F_5	0.2614	0.6597	0.5520	0.010	0.009	0.010	2.30
F_6	0.1423	0.3711	0.3212	0.009	0.007	0.010	2.40
F_7	0.2332	0.2948	0.5290	0.010	0.008	0.009	2.20
Cu_1	0	1/2	0	0	0	0	1.07
O_1	-0.0020	0.3560	0.1206	0.009	0.010	0.011	1.15
O_2	0.1085	0.3989	-0.1136	0.011	0.009	0.010	1.90
O_3	-0.1806	0.4028	-0.0981	0.012	0.010	0.012	1.60
Cu_2	0.4911	0.8809	0.3784	0.0009	0.001	0.0008	1.17
O_4	0.6359	0.9512	0.4827	0.012	0.010	0.012	1.35
O_5	0.5119	1.0271	0.2648	0.013	0.011	0.011	2.00
O_6	0.6349	0.7527	0.2559	0.010	0.009	0.010	1.62
O_7	0.3251	0.8328	0.3073	0.009	0.008	0.010	2.45
O_8	0.4816	0.7359	0.4943	0.009	0.010	0.011	2.30

Les facteurs de structure observés et calculés sont donnés dans l'appendice 7.

4-4-4 Ions complexes

4-4-4-a $(Zr_2F_{14})^{6-}$

Les atomes de zirconium sont octocoordinés, le polyèdre de coordination étant un antiprisme d'Archimède; deux antiprismes sont

associés par une arête pour former l'ion complexe centrosymétrique $(Zr_2F_{14})^{6-}$.

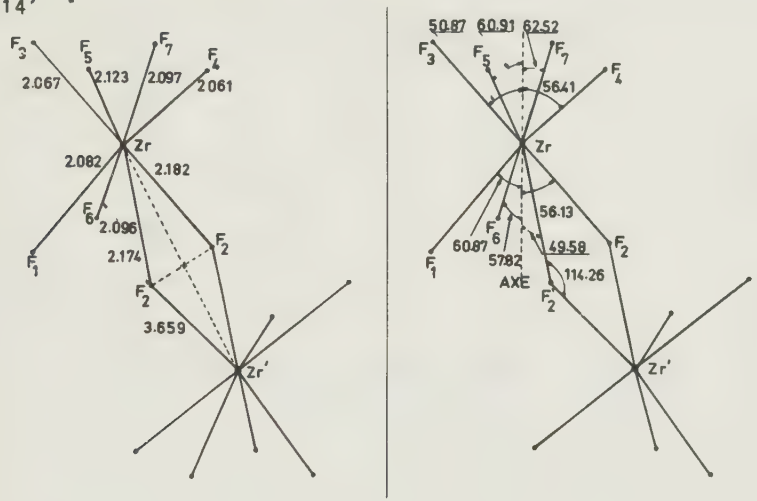


Fig.4-4-4a;L'ion $(Zr_2F_{14})^{6-}$

Le tableau IV-4-4a résume les distances et angles ainsi que leurs écarts type trouvés dans $(Zr_2F_{14})^{6-}$.

On distingue deux types de liaisons Zr-F : les distances Zr-F_1, Zr-F_3, Zr-F_4, Zr-F_5, Zr-F_6 et Zr-F_7 qui sont équivalentes au seuil de probabilité de 1 %, sauf Zr-F_5, et les distances Zr-F_2 et Zr-F_2' du pont

qui sont plus longues et équivalentes entre-elles. Aux déformations observées dans l'ion $(ZrF_8)^{4-}$ de $Cu_2ZrF_8.12H_2O$ s'ajoutent dans ce cas encore les déformations résultant de l'association des deux antiprismes. Dans ce cas également, malgré les déformations importantes, le rapport l/s est égal à 1.054.

La valeur de la longueur $F_2 - F_2'$ de 2.364 Å, est nettement plus courte que 2.72 Å, le double du rayon ionique de F^-.

Plans moyens: F_1, F_2', F_2, F_6:(0.7531)x -(0.0841)y +(0.6518)z -3.0975=0

écarts à ce plan	Å
F_1	0.088
F_2'	0.073
F_2	-0.074
F_6	-0.068

	d(Å)	σ_d(Å)		θ(°)	σ_θ(°)
Zr - Zr'	3.659	0.001	Zr - F_2 - Zr'	114,26	0.37
Zr - F_1	2.082	0.010	F_6 - Zr - Axe	60,87	0.25
Zr - F_2	2.182	0.008	F_1 - Zr - Axe	56,13	0.25
Zr - F_2'	2.174	0.008	F_2' - Zr - Axe	51,82	0.22
Zr - F_3	2.067	0.011	F_2 - Zr - Axe	49,58	0.22
Zr - F_4	2.061	0.010	F_3 - Zr - Axe	50,87	0.32
Zr - F_5	2.123	0.009	F_4 - Zr - Axe	56,41	0.31
Zr - F_6	2.096	0.009	F_5 - Zr - Axe	60,91	0.26
Zr - F_7	2.097	0.009	F_7 - Zr - Axe	62,52	0.26
F_1 - F_2'	2.550 s	0.012			
F_1 - F_6	2.534 s	0.012			
F_2 - F_6	2.584 s	0.013			
F_2 - F_2'	2.364 s	0.012			
F_3 - F_7	2.471 s	0.015			
F_3 - F_5	2.758 s	0.014			
F_4 - F_7	2.527 s	0.014			
F_4 - F_5	2.575 s	0.015			
F_1 - F_5	2.532 l	0.014			
F_1 - F_3	2.642 l	0.014			
F_6 - F_3	2.575 l	0.015			
F_6 - F_7	2.544 l	0.013			
F_2 - F_7	2.677 l	0.013	Moyenne des longueurs		
F_2 - F_4	2.703 l	0.013	du type l : 2.795		
F_2' - F_4	2.829 l	0.013	du type s : 2.651		
F_2' - F_5	2.719 l	0.012	Rapport l/s = 1.054		

TABLEAU IV-4-4a

F_3, F_5, F_4, F_7 : $(0.7819)x - (0.1019)y + (0.6150)z - 5.1759 = 0$

écarts à ce plan	Å
F_3	0.130
F_5	0.135
F_4	-0.088
F_7	-0.089

4-4-4-b $(Cu_2(H_2O)_{10})^{4+}$

Les atomes de cuivre sont au nombre de six dans la maille période; 4 sont dans des positions générales du groupe P $2_1/c$ (type I) et 2 sur des centres de symétrie de ce groupe (type 2). Les atomes de cuivre du type I sont entourés octaédriquement, deux octaèdres étant associés par une arête pour former l'ion complexe centrosymétrique: $(Cu_2(H_2O)_{10})^{4+}$. Les distances Cu_2-O_5, Cu_2-O_7, Cu_2-O_8 sont équivalentes; l'atome O_4 étant commun à deux atomes de cuivre, la distance Cu_2-O_4 est légèrement plus longue.

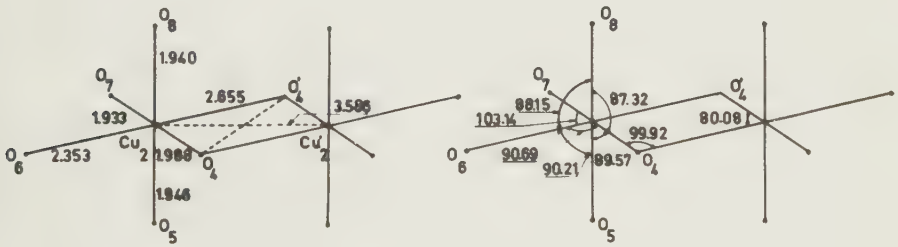


Fig.4-4-4b;L'ion $(Cu_2(H_2O)_{10})^{4+}$

Distances interatomiques, angles de valence et leurs écarts type de $(Cu_2(H_2O)_{10})^{4+}$

	d(Å)	σ_d(Å)		θ(°)	σ_θ(°)
$Cu_2 - Cu_2'$	3.586	0.001	$O_4 - Cu_2 - O_4'$	80,08	0.40
$Cu_2 - O_4$	1.988	0.011	$Cu_2 - O_4 - Cu_2'$	99,92	0.44
$Cu_2 - O_5$	1.946	0.011	$O_4 - Cu_2 - O_6$	90,69	0.40
$Cu_2 - O_6$	2.353	0.010	$O_4 - Cu_2 - O_5$	89,57	0.47
$Cu_2 - O_7$	1.933	0.009	$O_4 - Cu_2 - O_8$	87,32	0.44
$Cu_2 - O_8$	1.940	0.010	$O_6 - Cu_2 - O_7$	103,14	0.36
$Cu_2 - O_4'$	2.655	0.011	$O_6 - Cu_2 - O_5$	90,21	0.42
$O_4 - O_4'$	3.030	0.016	$O_6 - Cu_2 - O_8$	88,15	0.38
$O_4 - O_6$	3.099	0.014	$O_7 - Cu_2 - O_4'$	86,24	0.36
$O_4 - O_5$	2.772	0.016	$O_7 - Cu_2 - O_5$	93,04	0.43
$O_4 - O_8$	2.712	0.014	$O_7 - Cu_2 - O_8$	90,36	0.40
$O_6 - O_7$	3.368	0.013			
$O_6 - O_5$	3.059	0.014			
$O_6 - O_8$	3.001	0.014			
$O_7 - O_4'$	3.180	0.014			
$O_7 - O_5$	2.815	0.014			
$O_7 - O_8$	2.747	0.014			
$O_4' - O_5$	3.198	0.016			
$O_4' - O_8$	3.408	0.014			

Plans moyens: $O_4-O_4'-O_6-O_7-Cu_2$:(0.0959)x+(0.7312)y-(0.6754)z-4.3379 = 0

écarts à ce plan	Å
O_4	-0.070
O_4'	0.068
O_6	0.053
O_7	-0.034
Cu_2	0.0

$O_4-O_5-O_7-O_8-Cu_2$:(-0.5267)x+(0.5835)y+(0.6182)z-4.9654= 0

écarts à ce plan	Å
O_4	0.2913
O_5	-0.0217
O_7	0.1769
O_8	-0.0258
Cu_2	-0.0036

$O_4'-O_5-O_6-O_8-Cu_2$:(0.8169)x+(0.3213)y+(0.4789)z-8.9382 = 0

écarts à ce plan	Å
O_4'	0.1917
O_5	0.0537
O_6	0.2069
O_8	0.0492
Cu_2	-0.0036

Aucun des plans possible n'est un plan de symétrie. L'ion $(Cu_2(H_2O)_{10})^{4+}$ n'admet donc qu'un centre de symétrie.

4-4-4-c $(Cu(H_2O)_6)^{2+}$

Les atomes de cuivre du type II sont entourés octaédriquement par six molécules d'eau.

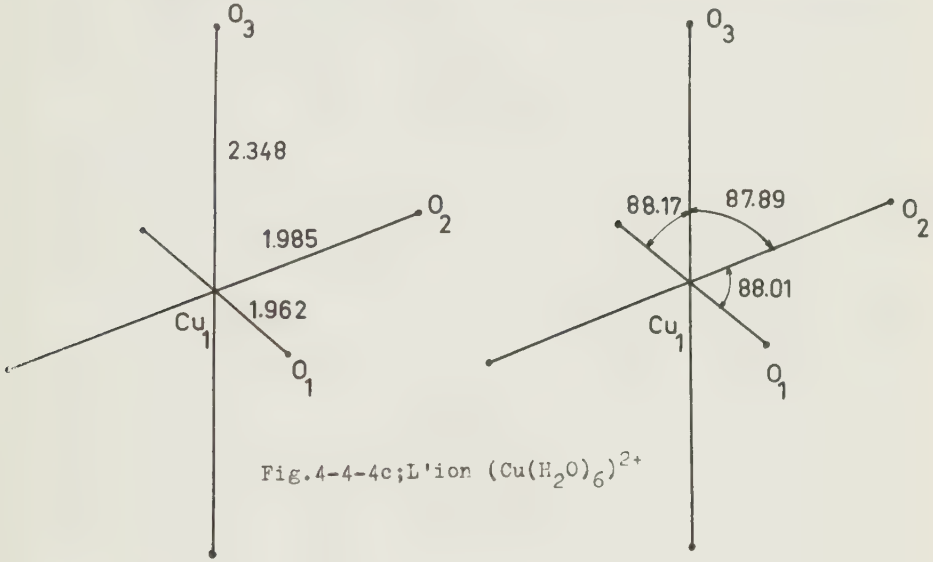


Fig.4-4-4c;L'ion $(Cu(H_2O)_6)^{2+}$

Ecarts type sur les distances et les angles

	d(Å)	σ_d(Å)		θ(°)	σ_θ(°)
$Cu_1 - O_1$	1.962	0.010	$O_1 - Cu - O_2$	93.01	0.41
$Cu_1 - O_2$	1.985	0.010	$O_1 - Cu - O_3$	88.17	0.40
$Cu_1 - O_3$	2.348	0.011	$O_2 - Cu - O_3$	87.89	0.39
$O_1 - O_2$	2.864	0.015			
$O_1 - O_3$	3.012	0.015			
$O_2 - O_3$	3.018	0.016			
$O_2 - O_1'$	2.717	0.013			

Les distances $Cu_1 - O_1$ et $Cu_1 - O_2$ sont équivalentes au seuil de probabilité de 0.1 %, mais les angles O - Cu - O sont probablement différents. L'ion $(Cu(H_2O)_6)^{2+}$ n'admet donc qu'un centre de symétrie.

4-4-5 Distances interioniques - liaisons hydrogène

Proche entourage des molécules d'eau

			d(Å)ouθ(°)	σ_d ou σ_θ	N°
$(Cu_2(H_2O)_{10})^{4+}$	H_2O (4)	$O_4 - F_7$	2.843	0.014	(8)
		$O_4 - O_3$	2.589	0.016	(19)
		$O_3 - O_4 - F_7$	97.22	0.47	
	H_2O (5)	$O_5 - F_3$	2.646	0.016	(13)
		$O_5 - O_6$	2.763	0.015	(18)
		$O_5 - F_3'$	2.621	0.016	(14)
		$F_3 - O_5 - O_6$	111.84	0.52	
	H_2O (6)	$O_6 - O_5$	2.763	0.015	(18)
		$O_6 - F_7$	2.626	0.013	(9)
		$O_6 - F_6$	2.800	0.013	(15)
		$O_5 - O_6 - F_7$	102.90	0.45	
		$O_5 - O_6 - F_6$	140.64	0.48	
		$F_7 - O_6 - F_6$	87.21	0.40	
	H_2O (7)	$O_7 - F_1$	2.663	0.012	(10)
		$O_7 - F_5$	2.837	0.014	(16)
		$O_7 - F_4$	2.891	0.014	(17)
		$F_1 - O_7 - F_5$	90.67	0.38	
		$F_1 - O_7 - F_4$	106.10	0.42	
		$F_5 - O_7 - F_4$	50.30	0.33	
	H_2O (8)	$O_8 - F_5$	2.515	0.013	(11)
		$O_8 - F_3$	2.720	0.015	(12)
		$F_7 - O_8 - F_3$	103.23	0.48	

$(Cu(H_2O)_6)^{2+}$	H_2O (1)	$O_1 - F_6$	2.614	0.014	(1)
		$O_1 - F_2$	2.736	0.013	(4)
		$F_6 - O_1 - F_2$	116.21	0.45	
	H_2O (2)	$O_2 - F_4$	2.601	0.014	(2)
		$O_2 - F_6$	2.850	0.012	(5)
		$O_2 - F_7$	2.796	0.013	(6)
		$F_4 - O_2 - F_6$	92.52	0.43	
		$F_4 - O_2 - F_7$	127.57	0.49	
		$F_6 - O_2 - F_7$	53.77	0.32	
	H_2O (3)	$O_3 - F_1$	2.570	0.015	(3)
		$O_3 - F_5$	2.655	0.013	(7)
		$O_3 - O_4$	2.589	0.016	(19)
		$F_1 - O_3 - F_5$	96.99	0.47	
		$F_1 - O_3 - O_4$	114.12	0.53	
		$F_5 - O_3 - O_4$	102.94	0.50	

TABLEAU 4-4-5

4-4-6 Organisation de la structure

La structure cristalline $Cu_3Zr_2F_{14}.16\ H_2O$ est formée d'un assemblage d'ions complexes $(Zr_2F_{14})^{6-}$, $(Cu(H_2O)_6)^{2+}$ et $(Cu_2(H_2O)_{10})^{4+}$; la structure est du type ionique.

Les figures 4-4-6-1 et 4-4-6-2 représentent une coupe de la structure respectivement au voisinage des plans $(00\frac{1}{2})$ et $(0\frac{1}{2}0)$. Ces figures montrent que les atomes de fluor des ions $(Zr_2F_{14})^{6-}$ et les molécules d'eau des ions $(Cu(H_2O)_6)^{2+}$ et $(Cu_2(H_2O)_{10})^{4+}$ échangent un grand nombre de liaisons faibles, du type pont d'hydrogène; pour décrire la structure, nous la découpons en "feuillets" parallèles au

plan (100). Il faut, en fait considérer deux types de "feuillets" qui sont disposés en alternance.

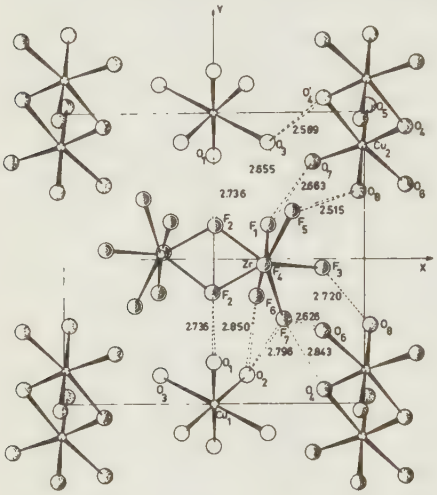


Fig.4-4-6-1;
Entourage de l'ion $(Zr_2F_{14})^{6-}$
au voisinage du plan (001/2)

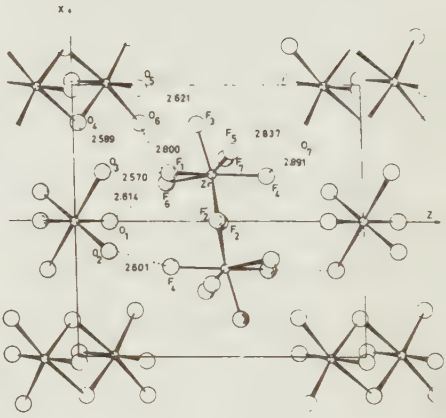


Fig.4-4-6-2;
Environnement d'un ion $(Zr_2F_{14})^{6-}$
au voisinage du plan (01/20)

- ceux formés par les ions complexes $(Zr_2F_{14})^{6-}$ et $(Cu(H_2O)_6)^{2+}$
- ceux formés par les ions complexes $(Cu_2(H_2O)_{10})^{4+}$.

Plusieurs types de liaisons hydrogène interviennent entre les différents ions complexes :

- les ponts intra"feuillet" du premier type, O - H ... F, qui sont au nombre de 7 (N° 1 à 7 du tableau 4-4-5)
- les ponts intra"feuillets" du deuxième type, O - H ... O, dont n'existe qu'un seul exemple (N° 18 du tableau 4-4-5)
- les ponts inter"feuillets", du type O - H ... F ou O - H ... nombre de 11 (N° 8 à 17 et 19 du tableau 4-4-5).

CHAPITRE V

DISCUSSION DES RESULTATS

V-1 Stéréochimie du titane IV et liaison Ti-F

V-1-1 Coordinence

Dans les structures analysées au chapitre III ($CuTiF_6.4\ H_2O$, $NH_4CuTiF_7.4\ H_2O$ et Na_3HTiF_8) ainsi que dans K_2TiF_6, le titane est hexacoordiné; l'ion octaédrique $(TiF_6)^{2-}$ contenu dans ces composés appartient au groupe de symétrie O_h.

Ces résultats indiquent que la coordinence du titane IV, en présence d'un coordinat monodenté tel que l'ion F^-, ne dépasse probablement jamais 6. Les complexes fluorés autres que les hexafluorotitanates sont donc probablement tous des sels doubles, comme le sont $NH_4CuTiF_7.4\ H_2O$ et Na_3HTiF_8.

PAULING (1) et HOARD (24) ont montré que la stabilité d'union complexe dépend :

a) de l'énergie de répulsion mutuelle des coordinats

b) de l'énergie d'interaction entre le métal central et les coordinats

c) de la perturbation introduite par les électrons non liants dans les orbitales de valence du métal central.

d) des contraintes imposées dans la géométrie par la présence de coordinats polydentés.

Dans notre cas, les facteurs c et d n'interviennent pas. Les facteurs a et b sont liés à la charge et au rayon du métal central ainsi qu'au rayon et à la polarisabilité du fluor intervenant comme coordinat. L'expérience montre qu'un état d'oxydation élevé pour le métal central ainsi qu'une polarisabilité faible pour le coordinat

monodenté sont des facteurs favorables à la formation de complexes de coordinence élevée. Par contre, un rapport $r_{métal}/r_{coordinat}$ petit est un facteur défavorable.

Le principal facteur limitant la coordinence du titane IV à 6 réside donc probablement dans le rayon relativement petit du titane IV par rapport au rayon du coordinat fluor.

Les règles de Pauling, relatives à la coordinence des ions métalliques dans les structures purement ioniques, appliquées au système Ti^{4+} - F^- conduisent au même résultat. En effet, la valeur du rapport $r_{Ti^{4+}}$ / r_{F^-} de 0.50 (avec $r_{Ti^{4+}}$ = 0.68 Å et r_F = 1.36 Å (1)) est inférieure au minimum requis pour la coordinence 7 (0.59), mais supérieure à celle requise pour la coordinence 6 (0.41).

V-1-2 Liaison Ti-F

Les distances interatomiques Ti-F trouvées dans les ions $(TiF_6)^{2-}$ des quatre composés dont la structure est connue sont données dans le tableau V-1-1.

Composé	Moyenne des distances Ti-F observées ± 1σ
$CuTiF_6.4\ H_2O$	1.887 ± 0.030 Å
$NH_4CuTiF_7.4\ H_2O$	1.882 ± 0.025 Å
Na_3HTiF_8	1.887 ± 0.016 Å
K_2TiF_6	1.916 ± 0.020 Å

TABLEAU V-1-1

Les distances Ti-F ne sont pas significativement différentes au seuil de probabilité de 0.1 %, aussi nous admettrons pour distance interatomique Ti-F dans $(TiF_6)^{2-}$, la valeur moyenne des distances observées soit 1.890 ± 0.020 Å.

Cette distance devrait être égale à la somme des rayons ioniques de Ti^{4+} et F^- soit 2.04 ± 0.04 Å si la liaison Ti-F était purement ionique. On observe par contre une différence de 0.15 Å entre

la valeur trouvée expérimentalement et la somme des rayons ioniques, différence qui est significative au seuil de probabilité de 0.1 %.

Cette différence est due soit à la valeur du rayon ionique du Ti^{4+} donnée par Pauling, valeur qui pourrait être trop grande, soit à un caractère covalent partiel de la liaison Ti-F.

Le rayon de Ti^{4+} a été évalué par Pauling en admettant une séquence régulière entre K^+ et Ti^{4+}, évaluation qui donne des résultats acceptables pour Ca^{2+}. Il faudrait donc admettre l'existence d'une discontinuité dans les rayons ioniques à partir du scandium et que les valeurs trouvées par cette méthode sont trop fortes, de l'ordre de 0.15 Å pour Ti^{4+}.

On peut ainsi admettre que les valeurs des rayons ioniques calculés par Pauling représentent des valeurs théoriques pour des composés purement ioniques; la différence de 0.15 Å observée serait alors due à un caractère covalent partiel de la liaison Ti-F.

Par résonance paramagnétique électronique, on a montré que la liaison Ti^{III}-F dans $(TiF_6)^{3-}$ présente un caractère covalent global ($\sigma + \pi$) de l'ordre de 10 % (43).

D'autre part on sait que :

- lorsque l'état d'oxydation du métal de transition augmente, le caractère covalent des liaisons formées par ce métal augmente, or l'état d'oxydation du titane dans nos composés est supérieur à celui de Ti^{III}.

- lorsque les orbitales de valence d du métal de transition sont vides ou peu peuplées (états d'oxydation élevés des premiers éléments des trois séries), l'interaction covalente est du type $\pi\pi$ or l'ion F^- est un faible donneur $\pi\pi$.

- les conditions de symétrie permettant le recouvrement des orbitales $p_{\pi\pi}$ du fluor avec les orbitales d_{π} du titane sont entièrement satisfaites dans $(TiF_6)^{2-}$ de symétrie O_h.

En l'absence de données théoriques plus précises sur la liaison Ti-F, nous admettons que cette liaison présente un certain caractère covalent par recouvrement des orbitales p_π du fluor avec les orbitales d_π du titane (orbitales d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} de Ti) et que la contraction de 0.15 Å observée dans la liaison Ti^{IV}-F par rapport à la somme des rayons ioniques de Pauling est due, en grande partie, à cette interaction covalente π .

V-2 Stéréochimie du zirconium et liaison Zr-F

V-2-1 Coordinence

Les structures cristallines des fluorozirconates connues à l'heure actuelle, montrent qu'en présence de fluor, le zirconium présente très souvent la coordinence 8. Les coordinences 7 et 6 sont nettement moins fréquentes, comme le montre le tableau V-2-1.

Coordinence du zirconium	Structures connues
6	Rb_2ZrF_6, Cs_2ZrF_6, $CuZrF_6.4\ H_2O$
7	K_3ZrF_7, $Na_5Zr_2F_{13}$, $CuK_2Zr_2F_{12}.6H_2O$
8	ZrF_4, $ZrF_4.3H_2O$, K_2ZrF_6, $Na_7Zr_6F_{31}$, $Li_6BeF_4ZrF_8$, $Cu_3Zr_2F_{14}.16\ H_2O$, $Cu_2ZrF_8\ .\ 12H_2O$

TABLEAU V-2-1

L'application des règles de Pauling relatives aux structures des composés ioniques, ne conduit pas à ce résultat expérimental. Le rapport $r_{Zr^{4+}} / r_{F^-} = 0.58$ ($r_{Zr^{4+}} = 0.80$ Å et $r_{F^-} = 1.36$ Å selon Pauling (1)) est peu différent de 0.59, valeur minimale requise pour la coordinence 7. Le tableau V-2-2 donne les valeurs minimales du rapport r_{cation}/r_{anion} requises pour un certain nombre de configurations.

Coordinence	Polyèdre	r_c/r_a
7	PTDS(*)	0.59
7	OS(**)	0.59
7	bipyramide pentagonale	0.70
8	dodécaèdre	0.65
8	antiprisme d'Archimède	0.65
8	cube	0.73

TABLEAU V-2-2

(*) PTDS=prisme trigonal droit avec un septième sommet surmontant une face rectangulaire

(**) OS=octaèdre avec un septième sommet surmontant une face

Coordinence 6

L'ion $(ZrF_6)^{2-}$ octaédrique de symétrie O_h a été trouvé dans Rb_2ZrF_6, Cs_2ZrF_6 et $CuZrF_6.4\ H_2O$; cette dernière structure a été déterminée à l'aide de données tridimensionnelles, les deux premières à l'aide de deux projections. Nous admettrons donc pour valeur de la longueur de la liaison Zr-F correspondant à la coordinence 6, la moyenne des longueurs trouvées dans $CuZrF_6.4\ H_2O$ soit 1.995 Å (σ = 0.007 Å).

Coordinence 7

Deux polyèdres de coordination différents ont été trouvés dans les fluorozirconates dans lesquels le zirconium est heptacoordiné :

- la bipyramide pentagonale dans $K_3\ Zr\ F_7$ et $K_2\ Cu\ Zr_2F_{12}.6\ H_2O$.
- le prisme trigonal droit comportant un septième sommet surmontant une face rectangulaire dans $Na_5\ Zr_2\ F_{13}$.

L'existence de ces deux polyèdres montre que pour ce même coordinat, les stabilités des deux formes sont comparables. Le calcul des énergies de répulsion entre les coordinats conduit également à ce résultat (44).

Des trois structures connues dans lesquelles le zirconium est heptacoordiné, seule celle de $K_2\ Cu\ Zr_2F_{12}.6\ H_2O$ a été déterminée à l'aide de données tridimensionnelles.

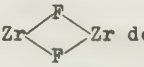
L'ion $(Zr_2F_{12})^{4-}$ contenu dans $K_2\ Cu\ Zr_2F_{12}.6\ H_2O$, résulte de l'association, par une arête équatoriale, de deux bipyramides pentagonales. Trois types de liaisons apparaissent dans cet ion :

- les distances équatoriales $Zr-F_2$ et $Zr-F_6$ admettant pour valeur moyenne 2.050 Å (σ = 0.007 Å)
- les distances axiales $Zr-F_1$ et $Zr-F_3$ ayant pour valeur moyenne 2.003 Å (σ = 0.007 Å).

- les distances $Zr-F_4$ et $Zr-F'_4$ du pont de valeur moyenne 2.158 Å (σ = 0.008 Å).

Ces trois valeurs moyennes sont significativement différentes entre-elles au seuil de probabilité de 0.1 % et montrent que dans la bipyramide pentagonale ZrF_7, les liaisons axiales sont plus fortes que les liaisons équatoriales.

Il apparaît également trois types de liaisons F-F dans cet ion :

- la distance $F_4 - F'_4$ du pont  de longueur 2.328 Å (σ = 0.014 Å)

- les distances équatoriales F_2-F_5, $F_5-F'_4$, F_2-F_6 et F_6-F_4 de valeur moyenne 2.506 Å (σ = 0.014 Å).

- les distances F-F entre atomes de fluor axiaux et équatoriaux dont la valeur moyenne dépasse 2.80 Å.

Coordinence 8

Deux polyèdres de coordination différents ont été trouvés dans les fluorozirconates dans lesquels la coordinence du zirconium est de 8 :

- un bidisphénoïde ou dodécaèdre dans $ZrF_4.3\ H_2O$ (12), K_2ZrF_6 (6) et $Li_6BeF_4.ZrF_8$ (13)

- un antiprisme d'Archimède dans ZrF_4 (10), $Na_7Zr_6F_{31}$ (11) $Cu_2ZrF_8.12\ H_2O$ et $Cu_3Zr_2F_{14}.16\ H_2O$.

La stéréochimie correspondant à la coordinence 8 a été discutée par plusieurs auteurs (41,45,46,47). Tous s'accordent pour dire que les deux configurations privilégiées avec huit coordinats identiques et monodentés sont le dodécaèdre et l'antiprisme; ces deux

configurations ont pratiquement la même stabilité. La présence de l'un ou de l'autre de ces polyèdres dépend donc des autres ions présents, des possibilités d'empilement, des liaisons hydrogène et d'autres facteurs.

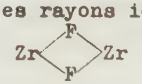
Les antiprismes (ZrF_8) sont fortement déformés par rapport à la géométrie idéale MA_8, les distances Zr-F variant entre 2.061 et 2.182 Å et les distances F-F étant comprises entre 2.471 et 2.839 Å.

V-2-2 Liaison Zr-F

Le tableau V-2-3 rassemble les valeurs de la somme des rayons ioniques $r_{Zr^{4+}} + r_{F^-}$ correspondant aux coordinences 6, 7 et 8 ainsi que les distances Zr-F, F-F des ponts et les autres distances observées expérimentalement.

Coordinence	$r_{Zr^{4+}} + r_{F^-}$ (Å)	d (Zr-F) Å	d(F-F)ponts Å	d(F-F)Å
	σ = 0.04 Å	σ = 0.01 Å	σ = 0.015 Å	σ=0.015Å
6	2,16	1,99	-	2,82-2,84
7	2,20	2,02-2,16	2,33	2,46-3,05
8	2,24	2,06-2,18	2,36	2,47-2,84

TABLEAU V-2-3

Il ressort de ce tableau que pour chaque coordinence étudiée la distance Zr-F trouvée expérimentalement est nettement plus faible que la somme des rayons ioniques $r_{Zr^{4+}} + r_{F^-}$. De plus, les distances F-F des ponts  sont nettement inférieures au double du rayon ionique de l'ion F^-. Or, la valeur du rayon ionique de l'ion F^- peut-être considérée comme absolument sûre. Ce résultat constitue à notre avis une preuve expérimentale supplémentaire du caractère covalent non négligeable de la liaison Zr-F. Comme pour le titane IV, il faut admettre que l'ion F^- joue le rôle de faible donneur π vis-à-vis du zirconium.

V-3 Stéréochimie du cuivre

Dans tous les fluorosels de cuivre étudiés, la coordinence du cuivre est de six. Trois types de polyèdres de coordination ont été trouvés :

- $(Cu(H_2O)_4\ F_2)$ dans $CuTiF_6.4\ H_2O$, $NH_4CuTiF_7.\ 4\ H_2O$ et $CuZrF_6.4\ H_2O$.

Le polyèdre est dans les trois cas un octaèdre déformé. Le tableau V-3-1 résume les distances et angles observés dans ces octaèdres.

	$CuTiF_6.4\ H_2O$	$NH_4CuTiF_7.4\ H_2O$	$CuZrF_6.4\ H_2O$
$Cu - O_1$	1.957	1.946	1.985
$Cu - O_2$	1.975	-	1.983
$Cu - F_1$	2.312	2.216	2.245
$Cu - F_2$	-	2.246	-
$O_1 - Cu - O_2$	91°21'	90°	91,23°
$O_1 - Cu - F$	94°36'	90°	86,84°
$O_2 - Cu - F$	88°23'	90°	88,82°
Groupe de symétrie	C_{2V}	D_{4h}	C_{2V}

TABLEAU V-3-1

Ce tableau montre que la symétrie du polyèdre $(Cu(H_2O)_4\ F_2)$ est inférieure à D_{4h} sauf dans $NH_4CuTiF_7.4\ H_2O$. La longueur de la liaison Cu-F (comprise entre 2.216 et 2.312 Å) est toujours supérieure à celle des liaisons $Cu-OH_2$ et nous observons toujours le même type de déformation (4 liaisons courtes + 2 liaisons longues).

La distance Cu-F est nettement plus grande qu'une distance Cu-F normale (1,93-2,00 Å) (39).

- $(Cu(H_2O)_6)^{2+}$ dans $K_2Cu(ZrF_6)_2.6\ H_2O$, $Cu_2ZrF_8.12\ H_2O$ et $Cu_3(ZrF_7)_2.16\ H_2O$.

Les cations $(Cu(H_2O)_6)^{2+}$ sont octaédriques dans les trois cas et le tableau V-3-2 donne les distances et angles trouvés.

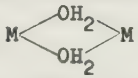
	$K_2Cu(ZrF_6)_2.6H_2O$	$Cu_2ZrF_8.12H_2O$	$Cu_3(ZrF_7)_2.16H_2O$
Cu - O_1	1,977 Å	1,946 Å	1,962 Å
Cu - O_2	2,028	1,997	1,985
Cu - O_3	2,318	2,386	2,348
O_1 - Cu - O_2	88,65°		93,01°
O_2 - Cu - O_3	93,30		88,17
O_2 - Cu - O_3	88,81		87,89
Groupe de symétrie	Ci	C_1	Ci

TABLEAU V-3-2

Dans les trois octaèdres $(Cu(H_2O)_6)^{2+}$ étudiés, apparaît le même type de déformation avec quatre distances courtes et deux plus longues; la moyenne des longueurs de liaison Cu-OH_2 courtes est égale à 1,98 Å et la moyenne des liaisons longues vaut 2,35 Å.

- $(Cu_2(H_2O)_{10})^{4+}$ dans $Cu_3Zr_2F_{14}.16\ H_2O$

L'existence de cet ion complexe n'avait jamais été signalée. Il résulte de l'association de deux octaèdres $(Cu(H_2O)_6)^{2+}$ par une

arête, deux molécules d'eau formant le pont entre les deux atomes de cuivre. L'association de deux polyèdres de coordination de métaux de transition par formation d'un pont  est extrêmement rare et un seul autre exemple est connu avec certitude (le benzoate de cuivre trihydrate (48)).

Les ions F^- et les atomes d'oxygène des molécules d'eau, par suite de leur pouvoir diffusant voisin, sont difficilement discernables par diffraction des rayons X. Dans le cas de l'ion $(Cu_2(H_2O)_{10})^{4+}$, on peut également imaginer un pont entre les deux atomes de cuivre assuré par deux fluor . Toutefois, plusieurs arguments plaident contre cette hypothèse :

- on connaît la grande affinité du zirconium pour le fluor et il est peu vraisamblable que des molécules d'eau remplacent des atomes de fluor dans le polyèdre de coordination du zirconium

- l'expérience montre que les maxima de densité électronique dus à des atomes de fluor sont plus élevés que ceux dus à des atomes d'oxygène de molécules d'eau de 2 à 4 $e^-/\mathring{A}^3$; or autour des atomes de cuivre, les maxima observés sont tous de 1 à 4 $e^-/\mathring{A}^3$ plus faibles qu'autour des atomes de zirconium

- enfin, les atomes formant pont entre les atomes de cuivre ont un entourage pseudo-tétraédrique; en effet, le plan formé par les atomes O_4 , F_7 et O_3 (F_7 et O_3 échangent des liaisons hydrogène avec O_4) et le plan formé par les atomes Cu_2-O_4-Cu_2' ont respectivement pour équation, par rapport à un système trirectangle :

$$0.1428\ X + 0.7259\ Y - 0.6228\ Z = 4.5421$$

et $$0.4108\ X + 0.3395\ Y - 0.8462\ Z = 10.2553$$

et font un angle de 71,64°. L'atome lié tétraédriquement par deux liaisons hydrogène et deux liaisons Cu-X est probablement un atome d'oxygène d'une molécule d'eau.

Le tableau V-3-3 rappelle les distances $Cu-OH_2$ trouvées dans $(Cu_2(H_2O)_{10})^{4+}$.

	distance (Å)
Cu_2-O_4	1.988
Cu_2-O_4'	2.655
Cu_2-O_5	1.946
Cu_2-O_6	2.553
Cu_2-O_7	1.933
Cu_2-O_8	1.940

TABLEAU V-3-3

Pour cet ion complexe, on observe comme dans les octaèdres $(Cu(H_2O)_6)^{2+}$, la même déformation de quatre liaisons $Cu-OH_2$ courtes et deux plus longues.

Dans tous les cas, les déformations observées et la dispersion observée dans les longueurs de liaisons $Cu-OH_2$ sont imputables à l'effet JAHN-TELLER (42) mais également aux forces interioniques et aux liaisons hydrogène fortes du type O - H ... F ou O - H ... O intervenant entre les ions complexes contenant du cuivre et ceux contenant du zirconium.

V-4 Environnement des molécules d'eau et liaisons par ponts hydrogène

Dans tous les composés étudiés contenant des molécules d'eau, ces dernières jouent deux rôles : d'une part elles servent de coordinats aux atomes de cuivre et d'autre part elles assurent un grand nombre de liaisons par ponts hydrogène entre les ions complexes présents.

Par suite de leur faible pouvoir diffusant, les atomes d'hydrogène n'ont pas été localisés dans les structures étudiées. L'étude

de la stéréochimie des molécules d'eau repose uniquement sur les valeurs des distances inter-atomiques O ... X (X = F ou O) et des angles X ... O ... X. Ces molécules d'eau ont été classées suivant le nombre de contacts O ... X inférieurs à 3 Å qu'elles assurent.

V-4-1 type O ... X

Une seule molécule d'eau appartient à ce type, $(H_2O)_1$ de $Cu_2ZrF_8.12\ H_2O$. La distance $(H_2O)_1$ ... F_3 correspondante est très courte (2.50 Å) et la liaison O ... F semble très forte.

V-4-2 type

Nous avons trouvé 10 fois le type et deux fois le type . Les distances et angles observés sont rassemblés dans le tableau V-4-1.

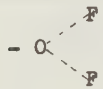
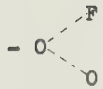
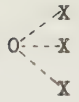
type	distance O...X (Å)	angle X...O...X(°)	Moyenne X...O...X
	2.515 - 2.963	103,23 - 118,81	111,63
	O...F 2.694 2.868 O...O 2.747 - 2.989	115,85 - 137,41	126,63

TABLEAU V-4-1

Les moyennes des angles F...O...F et F...O...O sont plus grandes que l'angle H-O-H observé dans l'eau qui est de 105°; ce résultat semble indiquer que l'angle O-H...F est en moyenne différent de 180° et que l'hydrogène ne se trouve pas sur l'axe O...F.

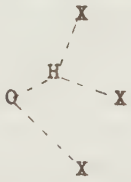
V-4-3 type  (une liaison hydrogène bifide + une liaison hydrogène normale)

Nous avons rencontré 3 fois le type et 5 fois le type . Le tableau V-4-2 rassemble les résultats trouvés.

Type	distance O ... X (Å)	angles X ... O ... X (°)
	2.601 - 2.965	50.30 - 53.77 90.67 -114.96 106.10 - 159.11
	O...F 2.570 - 2.800 O...O 2.589...2.989	F...O...F: 83.22-124.09 F...O...O: 93.08-140.64

TABLEAU V-4-2

Pour ce type d'environnement des molécules d'eau, un atome d'hydrogène doit être commun à deux atomes X suivant la figure



et former une liaison hydrogène bifide. L'angle X...O...X correspondant est voisin de 60°; le triangle XOX est en effet équilatéral, les distances O-X et X-X étant proches de 2.75 Å . Le tableau V-4-2 montre qu'il existe bien un angle voisin de 60° pour le premier type, mais que dans le deuxième type, l'angle le plus petit vaut 83,22°. Différents auteurs (49,50,51) ont montré que dans le cas de molécules d'eau, par suite de leur grand encombrement stérique, l'angle X...O...X peut être plus grand que 60° (jusqu'à 90° dans des composés organiques).

V-4-4 La molécule d'eau $(H_2O)_4$ du composé $Cu_3Zr_2F_{14}.16\ H_2O$

Cette molécule d'eau joue le rôle de pont entre les atomes de cuivre Cu_2 et Cu_2' ; elle est coordinée d'une manière particulière comme nous l'avons montré dans le paragraphe V-3.

Les distances O_4-Cu_2 et O_4-Cu_2', valent respectivement 1.988 et 2.655 Å ; la distance O_4-Cu_2' est particulièrement longue.

L'angle Cu_2-O_4-Cu_2' est égal à 99.92°.

CHAPITRE VI

COMPOSES ISOTYPES

Un certain nombre de composés isotypes de ceux dont la structure cristalline vient d'être décrite ont été préparés et étudiés à l'aide de méthodes cristallographiques, spectroscopiques et magnétiques.

Une partie seulement de ces sels étaient connue depuis les travaux de MARIGNAC.

Les méthodes cristallographiques nous ont permis de déterminer les paramètres cristallins.

Les susceptibilités magnétiques de ces composés ont été mesurées à l'aide d'une balance de Faraday (voir chapitre II). L'inverse de la susceptibilité magnétique de ces composés varie linéairement dans le domaine de température exploré (100-300°K). Les tableaux 6-1-2, 6-2-2 et 6-3-2 rassemblent les résultats trouvés.

Les spectres d'absorption dans le visible et le proche UV, enregistrés à l'aide de lames monocristallines minces, présentent tous une seule bande large et asymétrique centrée vers 12.400 cm^{-1} (figure 6-1). La position et le profil de cette bande sont les mêmes que ceux observés par HOLMES et Mc CLURE (52) pour $CuSO_4.5\ H_2O$ et, comme dans ce cas, la bande peut se décomposer en trois bandes gaussiennes correspondant aux transitions $Eg \longleftarrow B_{1g}$, $B_{2g} \longleftarrow B_{1g}$ et $A_{1g} \longleftarrow B_{1g}$ du cuivre II placé dans un entourage pseudo-octaédrique. Les maximas de ces bandes sont situés à 10.100, 13.000 et 14.500 cm^{-1}.

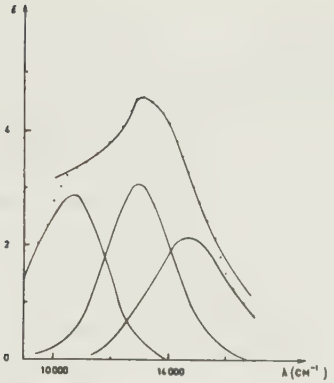


Fig.6-1

6-1 Composés du type $CuMF_6.4H_2O$ (M = Si, Ti, Zr, Sn, Hf), $CuMOF_5.4\,H_2O$(M=Nb) et $CuMO_2F_4.4\,H_2O$ (M=W)

6-1-1 Données cristallographiques

Composés	Paramètres a(Å)	b(Å)	c(Å)	β	Z	Groupe spatial
$CuSiF_6.4H_2O$	5,315±0,005	9,64±0,01	7,184±0,007	105°38'±10'	2	$P2_1/C$
$CuTiF_6.4H_2O$	5,509±0,005	9,82±0,01	7,417±0,007	104°27'±10'	2	"
$CuZrF_6.4H_2O$	5,692±0,005	10,07±0,01	7,560±0,007	103°34'±10'	2	"
$CuSnF_6.4H_2O$	5,598±0,005	9,95±0,01	7,638±0,007	103°46'±10'	2	"
$CuHfF_6.4H_2O$	5,692±0,005	10,07±0,01	7,560±0,007	103°34'±10'	2	"
$CuNbOF_5.4H_2O$	5,576±0,005	9,96±0,01	7,537±0,007	103°32'±10'	2	"
$CuWO_2F_4.4H_2O$	5,545±0,005	9,88±0,01	7,492±0,007	103°29'±10'	2	"

TABLEAU 6-1-1

6-1-2 Points de Curie-Weiss

Substance	Point de Curie-Weiss	Moment magnétique effectif (300°K)
$CuSiF_6 .4H_2O$	- 7°K	1.94 ± 0.02 magnétons de Bohr
$CuTiF_6 .4H_2O$	- 5°	1.88 ± 0.02 " "
$CuZrF_6 .4H_2O$	-11°	1.93 ± 0.02 " "
$CuSnF_6 .4H_2O$	-13°	1.89 ± 0.02 " "
$CuHfF_6 .4H_2O$	- 9°	1.90 ± 0.02 " "
$CuNbOF_5 .4H_2O$	- 7°	1.91 ± 0.02 " "
$CuWO_2F_4 .4H_2O$	-12°	1.90 ± 0.02 " "

6-2 Composés du type $NH_4CuMF_7 .4H_2O$ (M=Si;Ti,Sn) et $NH_4CuMO_2F_5 .4H_2O$ (M=W)

6-2-1 Données cristallographiques

Substances	Paramètres a = b	Paramètres c	Z	Groupe d'espace
$NH_4CuSiF_7 .4H_2O$	7,560 ± 0,005 Å	8,065 ± 0,006 Å	2	P 4/n
$NH_4CuTiF_7 .4H_2O$	7,671 ± 0,004 Å	8,271 ± 0,005 Å	2	"
$NH_4CuSnF_7 .4H_2O$	7,743 ± 0,005 Å	8,422 ± 0,007 Å	2	"
$NH_4CuWO_2F_5 .4H_2O$	7,707 ± 0,004 Å	8,419 ± 0,007 Å	2	"

6-2-2 Points de Curie-Weiss

Substances	Température	Moment magnétique effectif (300°K)
$NH_4CuSiF_7 .4H_2O$	15°K	1,85 ± 0,02 μ Bohr
$NH_4CuTiF_7 .4H_2O$	- 2°K	1,94 ± 0,02 μ Bohr
$NH_4CuSnF_7 .4H_2O$	9°K	1,90 ± 0,02 μ Bohr
$NH_4CuWO_2F_5.4H_2O$	0°K	1,96 ± 0,02 μ Bohr

6-3 Composés du type $K_2CuM_2F_{12}. 6 H_2O$, $Cu_2MF_8. 12 H_2O$ et $Cu_3M_2F_{14} . 16 H_2O$ (M = Zr, Hf)

Les composés $K_2CuHf_2F_{12}. 6 H_2O$, $Cu_2HfF_8. 12 H_2O$ et $Cu_3Hf_2F_{14}. 16 H_2O$ ont été préparés et étudiés; ces composés sont isotypes de $K_2CuZr_2F_{12}. 6 H_2O$, $Cu_2ZrF_8. 12 H_2O$ et $Cu_3Zr_2F_{14}. 16 H_2O$ respectivement comme le montre le tableau 6-3-1.

Substance	Paramètres				Z	Groupe spatial
	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β(°)		
$K_2CuZr_2F_{12}.6H_2O$	6.631 ± 0.006	9,981 ± 0.010	12.921 ± 0.012	114.20° ± 0.15°	2	$P2_1/c$
$K_2CuHf_2F_{12}.6H_2O$	6.637 ± 0.006	9,985 ± 0,010	12.939 ± 0.012	114.15° ± 0.15°	2	$P2_1/c$
$Cu_2ZrF_8.12H_2O$	15.909 ± 0.015	9,616 ± 0.010	12.148 ± 0.012	121.69° ± 0.12°	4	C2/c
$Cu_2HfF_8.12H_2O$	15.929 ± 0.015	9,626 ± 0.010	12.158 ± 0.012	121.68° ± 0.12°	4	C2/c
$Cu_3Zr_2F_{14}.16H_2O$	10.404 ± 0.010	10.127 ± 0.010	10.886 ± 0.010	91.82° ± 0.10°	2	$P2_1/c$
$Cu_3Hf_2F_{14}.16H_2O$	10.414 ± 0.010	10.157 ± 0.010	10.889 ± 0.010	91.92° ± 0.10°	2	$P2_1/c$

TABLEAU 6-3-1

Le tableau 6-3-2 donne les points de Curie-Weiss de ces composés.

Substance	Points Curie-Weiss	Moment magnétique effectif (300°K)
$K_2CuZr_2F_{12} \cdot 6\ H_2O$	+ 3°K	1.94 ± 0.02 μ Bohr
$K_2CuHf_2F_{12} \cdot 6\ H_2O$	- 5°K	1.96 ± 0.02 μ Bohr
$Cu_2ZrF_8 \cdot 12\ H_2O$	- 3°K	1.89 ± 0.02 μ Bohr
$Cu_2HfF_8 \cdot 12\ H_2O$	0°K	1.90 ± 0.02 μ Bohr
$Cu_3Zr_2F_{14} \cdot 16\ H_2O$	15°K	1.93 ± 0.02 μ Bohr
$Cu_3Hf_2F_{14} \cdot 16\ H_2O$	9°K	1.88 ± 0.02 μ Bohr

Tableau 6-3-2

CHAPITRE VII

CONCLUSIONS GENERALES

Nous avons effectué une étude structurale des fluorotitanates $CuTiF_6 \cdot 4\ H_2O$, $NH_4CuTiF_7 \cdot 4\ H_2O$ et Na_3HTiF_8 et des fluorozirconates $CuZrF_6 \cdot 4\ H_2O$, $K_2CuZr_2F_{12} \cdot 6\ H_2O$, $Cu_2ZrF_8 \cdot 12\ H_2O$ et $Cu_3Zr_2F_{14} \cdot 16\ H_2O$.

La détermination des structures cristallines de ces composés nous a permis:

1) de préciser la géométrie et les dimensions des ions complexes $(TiF_6)^{2-}$, $(ZrF_6)^{2-}$, $(ZrF_8)^{4-}$, $(Zr_2F_{12})^{4-}$, $(Zr_2F_{14})^{6-}$, $(Cu(H_2O)_4)^{2+}$, $(Cu(H_2O)_6)^{2+}$ et $(Cu_2(H_2O)_{10})^{4+}$. L'existence des ions $(ZrF_8)^{4-}$ antiprismatiques ainsi que celle des ions binucléaires $(Zr_2F_{12})^{4-}$, $(Zr_2F_{14})^{6-}$ et $(Cu_2(H_2O)_{10})^{4+}$ n'avait jamais été signalée.

2) d'étudier les liaisons Ti-F et Zr-F et l'évolution de cette dernière en fonction de la coordinence du zirconium. Les distances Ti-F et Zr-F observées sont toujours inférieures à la somme des rayons ioniques $r_{Ti^{4+}} + r_{F^-}$ et $r_{Zr^{4+}} + r_{F^-}$; nous attribuons cette contraction à une interaction covalente π entre l'ion F^- et les ions Ti^{4+} et Zr^{4+}, l'ion F^- jouant le rôle de faible donneur π .

3) de préciser le rôle structural des molécules d'eau qui sont toujours liées au cuivre II et dont les atomes d'hydrogène sont engagés dans des liaisons hydrogène du type O-H...F ou O-H...O; ces liaisons ont été analysées pour tous les composés étudiés.

4) de préparer un certain nombre de composés dont l'existence n'avait pas encore été signalée et qui sont isotypes de ceux dont nous avons déterminé les structures cristallines. Ces composés sont : $CuHfF_6 \cdot 4\ H_2O$, $NH_4CuSiF_7 \cdot 4\ H_2O$, $NH_4CuSnF_7 \cdot 4\ H_2O$, $NH_4CuWO_2F_5 \cdot 4\ H_2O$, $K_2CuHf_2F_{12} \cdot 6\ H_2O$, $Cu_2HfF_8 \cdot 12\ H_2O$ et $Cu_3Hf_2F_{14} \cdot 16\ H_2O$.

Alors que dans les fluorotitanates la coordinence du titane

IV est toujours de 6, même lorsque le rapport Ti/F est différent de 1/6, dans les fluorozirconates elle peut prendre les valeurs 6, 7 et 8. Dans les fluorozirconates, l'association des unités (ZrF_6), (ZrF_7) et (ZrF_8) est fréquente et conduit à des ions polynucléaires.

De ces résultats,nous pouvons tirer les conclusions chimiques suivantes:

- les fluorotitanates dans lesquels le rapport Ti/F est différent de 1/6 sont probablement tous des sels doubles comme le sont NH_4CuTiF .4 H_2O = NH_4F . $Cu(H_2O)_4TiF_6$ et Na_3HTiF_8 = $NaHF_2$.Na_2TiF_6.

- les structures des fluorozirconates sont nettement plus complexes que celles des fluorotitanates. Tout se passe comme si la structure des ions fluorés du zirconium dépendait de la nature du contre-ion présent. Un équilibre très mobile existe probablement en solution entre les ions $(ZrF_6)^{2-}$, $(ZrF_7)^{3-}$, $(ZrF_8)^{4-}$, $(Zr_2F_{10})^{2-}$, $(Zr_2F_{11})^{3-}$, $(Zr_2F_{12})^{4-}$, $(Zr_2F_{13})^{5-}$ et $(Zr_2F_{14})^{6-}$. Bien que l'existence des ions $(Zr_2F_{10})^{2-}$ et $(Zr_2F_{11})^{3-}$ n'ait pas encore été démontrée, nous sommes persuadés qu'ils existent et qu'avec d'autres contre-ions, d'autres ions polynucléaires fluorés du zirconium peuvent être mis en évidence.

REFERENCES

(1) L. PAULING - Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, 1960

(2) S. SIEGEL - Acta Cryst., 1952, 5, 683

(3) J.W. RICHARDSON, R.R. POWELL et W.C. NIEUWPOORT - J. Chem. Phys., 1963, 38, 796

(4) M.C. MARIGNAC - Ann. Chim. Phys., 1860, 60, 284

(5) H.L. WELLS et H.W. FOOTE - Am. J. Sci., 1897, 3, 466

(6) H. BODE et G. TEUFER - Zeit. anorg. allg. Chemie, 1956, 283, 18

(7) HAMPSON et PAULING - J.A.C.S., 1938, 60, 2702

(8) W.H. ZACHARIASEN - Acta Cryst., 1954, 7, 792

(9) R.M. HERAK, S.S. MALCIC et L.J.M. MANOJLOVIC - Acta Cryst. 1965, 18, 520

(10) R.D. BURBANK et F.N. BENSEY - 1956, U.S. Atomic Energie Commission Report K-1280

(11) J.H. BURNS, R.D. ELLISON et H.A. LEVY - Acta Cryst., 1968, B24, 230

(12) T.N. WATERS - Chem. and Ind., 1964, 713

(13) D.R. SEARS et J.H. BURNS - J. Chem. Phys., 1964, 41, 3478

(14) M. KIMURA, K. KIMURA, M. AOKJ et S. SHIBATA - Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, 29, 95

(15) BARBLAN - Schweitz. min. petrog. Mitt., 1943, 23, 295

(16) W. HAASE et H. HOPPE - Acta Cryst., 1968, B24, 282

(17) W.H. BAUER - Acta Cryst., 1956, 9, 515

(18) S. SIEGEL - Acta Cryst., 1952, 5, 683

(19) PEYRONEL - Gazz. Chim. ital., 1941, 71, 620

(20) R.J.H. CLARK, J. LEWIS, R.S. NYHOLM, P. PAULING et G.B. ROBERTSON - Nature, 1961, 192, 222

(21) M. LISTER et L.E. SUTTON - Trans. Faraday Soc., 1941, 37, 393

(22) H. BODE et G. TEUFER - Acta Cryst., 1956, 9, 929

(23) L.A. HARRIS - Acta Cryst., 1959, 12, 172

(24) J.V. SILVERTON et J.L. HOARD - Inorg. Chem., 1963, 2, 243

(25) A. CLEARFIELD et P.A. VAUGHAN - Acta Cryst., 1956, 9, 555

(26) J. SINGER et D.T. CROMER - Acta Cryst., 1459, 12, 719

(27) G.L. GLEN, J.V. SILVERTON et J.L. HOARD - Inorg. Chem.,1963,2,250

(28) J.D. Mc CULLOUGH et K.N. TRUEBOLD - Acta Cryst., 1959, 12, 507

(29) A.J. BRADLEY - Proc. Phys. Soc., 1935, 47, 879

(30) D. GRANDJEAN, J.P. WENDLING, R. STROSSER et R. WEISS - Bull. Soc. Franç. Min. Crist., 1964, 87, 87

(31) D.W.J. CRUICKSHANK et col.- Computing Methods and the Phase Problem in X-ray. Crystal Analysis, Pergamon Press, page 45

(32) H. LIPSON et W. COCHRAN - The Crystalline State Vol. III, Bell and Sons, London 1966

(33) V. VAND, P.F. ELLAND et R. PEPINSKY - Acta Cryst., 1957, 10, 303 et F.H. MOORE - Acta Cryst., 1963, 16, 1169

(34) C.H. DAUBEN et D.H. TEMPLETON - Acta Cryst., 1955, 8, 841

(35) D.W.J. CRUICKSHANK - Acta Cryst., 1949, 2, 65

(36) M.C. MARIGNAC - Ann. Chim. Phys., 1866, 4, 6

(37) M.C. MARIGNAC - Ann. des Mines, 1859, 15, 5

(38) M.C. MARIGNAC - Ann. des Mines, 1859, 15, 239

(39) S. GELLER et W.L. BOND - J. Chem. Phys., 1958, 29, 925

(40) M.C. MARIGNAC - Ann. Chim. Phys., 1860, 60, 299

(41) J.L. HOARD et J.V. SILVERTON - Inorg. Chem., 1963, 2, 235

(42) H.A. JAHN et E. TELLER - Proc. Roy. Soc.(London),1937, A261,220

(43) R.F. FENSKE, K.G. WAULTON, D.D. RADTKE et C.C. SWEENEY - Inorg.Chem., 1966, 5, 951

(44) R.J. GILLESPIE - Advances in the Chemistry of Coordination Compounds, Macmillan, 1961

(45) G. RACAH - J. Chem. Phys., 1950, 11, 214

(46) G.H. DUFFEY - J. Chem. Phys., 1950, 18, 746

(47) R.V. PARISH - Coord. Chem. Rew., 1966, 1, 439

(48) H. KOIZUMI, K. OSAKI et T. WATANABE - J. Phys. Soc. Japan, 1963, 18, 117

(49) R.E. MARSH - Acta Cryst., 1958, 11, 654

(50) B.M. CRAVEN, S. MARTINEZ-CARRERA et G.A. JEFFREY - Acta Cryst., 1964, 17, 891

(51) B.M. CRAVEN et W.J. TAKEJ - Acta Cryst., 1964, 17, 415

(52) O.G. HOLMES et D.S. McCLURE - J. Chem. Phys., 1957, 26, 1686.

APPENDICES

FACTEURS DE STRUCTURE OBSERVES ET CALCULES

N° 1

$CuTiF_6 . 4\ H_2O$

h K l	F_o	F_c	h K l	F_o	F_c	h K l	F_o	F_c	h K l	F_o	F_c
0 0 2	97,1	96,5	60 $\overline{12}$	22,8	22,4	3 1 $\overline{9}$	26,2	24,8	2 2 3	37,8	- 35,9
0 0 4	46,5	39,6	80 0	26,8	33,9	3 1 $\overline{11}$	20,0	21,1	2 2 4	48,2	46,7
0 0 6	27,3	25,2	80 2	17,9	24,2	3 1 $\overline{13}$	20,7	21,6	2 2 5	28,5	- 24,9
0 0 8	41,7	36,5	80 $\overline{2}$	23,6	30,4	4 1 3	14,3	12,9	2 2 6	44,5	43,6
0 0 10	32,6	31,6	80 $\overline{4}$	20,2	26,5	4 1 $\overline{1}$	17,3	20,1	2 2 7	33,7	33,5
0 0 12	17,1	19,8	80 $\overline{6}$	19,4	20,8	5 1 0	16,9	-14,9	2 2 10	24,7	22,7
1 0 2	37,5	24,7	80 $\overline{8}$	21,2	25,2	5 1 1	36,1	37,3	2 2 $\overline{1}$	51,1	58,4
1 0 6	19,3	15,5	01 3	30,9	28,6	5 1 3	40,2	42,4	2 2 $\overline{3}$	101,4	101,2
1 0 $\overline{4}$	35,3	34,7	01 7	15,6	15,5	5 1 5	36,2	37,3	2 2 $\overline{4}$	51,9	51,2
1 0 $\overline{8}$	18,3	17,4	11 1	107,7	109,1	5 1 7	19,7	23,9	2 2 $\overline{5}$	52,0	47,4
2 0 2	99,1	101,4	11 2	57,2	- 51,2	5 1 $\overline{1}$	50,9	50,5	2 2 $\overline{6}$	33,2	34,6
2 0 4	65,5	66,0	11 3	103,3	112,2	5 1 $\overline{3}$	23,4	-21,4	2 2 $\overline{10}$	31,9	30,2
2 0 6	44,1	39,5	11 4	14,3	- 11,7	5 1 $\overline{5}$	38,3	37,5	2 2 $\overline{12}$	26,1	24,5
2 0 8	35,8	35,7	11 5	52,2	47,1	5 1 $\overline{5}$	34,9	39,0	3 2 0	22,5	23,6
2 0 10	24,9	27,9	11 6	18,6	14,1	5 1 6	12,8	9,4	3 2 1	15,1	17,0
2 0 12	18,4	21,3	11 7	41,1	36,4	5 1 $\overline{7}$	21,4	22,0	3 2 2	14,1	13,6
2 0 2	16,6	17,3	11 9	33,1	31,9	5 1 9	28,1	29,4	4 2 0	59,1	63,5
2 0 $\overline{4}$	39,8	38,4	11 11	18,8	21,6	5 1 $\overline{11}$	27,8	27,9	4 2 1	28,5	29,1
2 0 $\overline{6}$	88,5	85,2	11 2	7,5	- 2,6	5 1 $\overline{13}$	21,8	21,6	4 2 2	39,4	43,5
2 0 $\overline{8}$	55,5	48,9	11 $\overline{3}$	8,0	- 3,8	7 1 1	22,4	25,9	4 2 3	23,2	21,9
2 0 $\overline{10}$	26,3	25,9	11 $\overline{4}$	13,0	- 9,3	7 1 3	16,9	20,9	4 2 4	35,9	35,2
2 0 $\overline{12}$	16,4	21,2	11 $\overline{5}$	49,9	46,0	7 1 5	15,3	21,1	4 2 6	30,6	31,0
2 0 $\overline{14}$	15,7	18,2	11 $\overline{7}$	49,9	46,3	7 1 1	27,7	31,6	4 2 8	23,2	25,4

h K l	F_o	F_c	h K l	F_o	F_c	h K l	F_o	F_c	h K l	F_o	F_c	h K l	F_o	F_c
4 0 0	61,5	60,6	I I $\bar{9}$	37,8	37,3	7 I $\bar{3}$	34,8	37,6	4 2 $\bar{1}$	21,0	- 20,9			
4 0 2	45,8	45,8	I I $\bar{11}$	27,9	27,1	7 I $\bar{5}$	25,5	27,3	4 2 $\bar{2}$	40,7	44,8			
4 0 4	46,6	45,0	I I $\bar{13}$	18,4	19,6	7 I $\bar{7}$	28,4	31,0	4 2 $\bar{3}$	27,5	- 24,0			
4 0 6	29,3	28,4	2 I I	30,9	27,2	7 I $\bar{9}$	16,9	24,8	4 2 $\bar{4}$	43,6	50,5			
4 0 8	14,1	17,1	2 I 5	25,8	23,8	7 I $\bar{11}$	15,7	21,0	4 2 5	15,8	- 11,7			
4 0 10	20,5	21,1	2 I $\bar{1}$	17,5	20,3	9 I I	20,8	24,9	4 2 $\bar{6}$	32,3	34,9			
4 0 $\bar{2}$	60,5	59,7	2 I $\bar{3}$	19,3	18,8	9 I $\bar{1}$	16,6	24,1	4 2 $\bar{8}$	36,3	37,4			
4 0 $\bar{4}$	78,5	82,6	2 I $\bar{5}$	23,9	23,1	9 I $\bar{3}$	15,5	19,1	4 2 $\bar{10}$	29,9	27,7			
4 0 $\bar{6}$	37,2	32,5	3 I 0	39,6	34,9	0 2 2	60,0	57,6	4 2 $\bar{12}$	22,4	21,3			
4 0 $\bar{8}$	16,3	20,0	3 I I	60,7	58,1	0 2 4	84,2	81,2	6 2 0	29,0	32,4			
4 0 $\bar{10}$	17,3	21,0	3 I 2	29,1	25,0	0 2 5	38,4	33,8	6 2 2	31,6	34,8			
4 0 $\bar{12}$	24,9	25,6	3 I 3	48,3	44,0	0 2 6	49,0	45,8	6 2 4	26,5	29,3			
4 0 $\bar{14}$	19,6	21,6	3 I 4	14,1	-12,1	0 2 8	35,4	32,1	6 2 $\bar{2}$	33,0	36,4			
5 0 2	13,8	14,1	3 I 5	41,8	36,9	0 2 10	29,3	27,7	6 2 $\bar{4}$	29,5	30,7			
6 0 0	23,7	25,0	3 I 6	12,8	-13,4	1 2 0	11,8	11,8	6 2 $\bar{6}$	34,9	37,5			
6 0 2	25,0	24,5	3 I 7	29,8	29,8	1 2 2	25,8	23,5	6 2 $\bar{8}$	29,2	27,3			
6 0 4	27,1	31,9	3 I 9	21,7	25,5	1 2 3	21,5	20,3	6 2 $\bar{10}$	22,7	24,0			
6 0 6	25,0	30,7	3 I 11	22,2	24,6	1 2 6	20,7	17,5	8 2 $\bar{2}$	22,9	25,4			
6 0 8	20,3	23,9	3 I $\bar{1}$	36,2	31,1	1 2 $\bar{1}$	5,4	- 1,9	8 2 $\bar{4}$	27,0	29,4			
6 0 $\bar{2}$	37,7	42,3	3 I $\bar{2}$	9,2	8,1	1 2 $\bar{2}$	17,2	14,5	8 2 $\bar{6}$	24,0	23,6			
6 0 $\bar{4}$	27,8	28,7	3 I 3	84,3	91,1	1 2 $\bar{3}$	16,6	12,7	8 2 $\bar{8}$	26,5	23,0			
6 0 $\bar{6}$	29,4	31,9	3 I $\bar{4}$	21,1	-18,6	1 2 $\bar{4}$	26,6	26,7						
6 0 $\bar{8}$	30,3	29,0	3 I $\bar{5}$	73,9	67,4	2 2 0	53,8	53,4						
6 0 $\bar{10}$	33,7	32,1	3 I 7	55,9	50,4	2 2 2	67,7	65,2						

h K l	F_o	F_c	h K l	F_o	F_c	h K l	F_o	F_c	h K l	F_o	F_c
0 3 3	28,3	22,5	5 3 3	30,0	30,8	4 4 4	34,4	33,1	3 5 7	28,0	28,9
0 3 6	17,4	-13,1	5 3 5	22,1	22,5	4 4 6	32,7	34,7	3 5 9	20,2	21,8
0 3 7	14,7	15,4	5 3 7	18,6	23,7	4 4 8	26,9	30,3	3 5 $\bar{1}$	42,4	52,8
1 3 2	46,6	-41,8	5 3 9	17,5	24,7	4 4 $\bar{2}$	28,2	32,1	3 5 $\bar{2}$	11,6	14,0
1 3 3	51,2	45,1	5 3 $\bar{1}$	45,0	45,3	4 4 $\bar{3}$	14,9	15,2	3 5 $\bar{3}$	36,2	37,4
1 3 5	58,9	54,8	5 3 $\bar{2}$	17,7	- 18,9	4 4 $\bar{4}$	30,4	30,5	3 5 $\bar{5}$	29,9	33,2
1 3 7	47,7	40,8	5 3 $\bar{3}$	30,9	31,4	4 4 $\bar{6}$	38,7	40,3	3 5 $\bar{7}$	32,5	32,4
1 3 9	28,1	27,4	5 3 $\bar{5}$	45,4	45,4	4 4 $\bar{8}$	50,1	45,4	3 5 $\bar{9}$	30,9	31,5
1 3 11	19,2	22,6	5 3 $\bar{7}$	45,6	41,5	4 4 $\bar{10}$	33,8	31,4	3 5 $\bar{11}$	24,9	26,5
1 3 13	18,6	21,0	5 3 $\bar{9}$	31,1	30,2	6 4 0	34,5	39,9	4 5 3	14,1	11,3
1 3 $\bar{2}$	34,3	-33,6	7 3 1	27,7	31,5	6 4 2	32,9	37,3	0 6 1	17,0	14,4
1 3 $\bar{3}$	110,3	115,5	7 3 3	27,0	32,5	6 4 4	20,4	24,6	0 6 2	63,6	62,9
1 3 $\bar{5}$	74,5	75,7	7 3 5	16,8	23,4	6 4 $\bar{2}$	35,3	36,5	0 6 3	24,3	- 18,7
1 3 $\bar{7}$	33,2	29,8	7 3 $\bar{1}$	21,0	23,7	6 4 $\bar{4}$	33,1	34,3	0 6 4	36,3	32,0
1 3 9	25,9	25,2	7 3 3	25,4	28,4	6 4 6	34,4	34,4	0 6 5	14,3	- 12,6
1 3 $\bar{11}$	26,4	26,9	7 3 $\bar{5}$	27,0	29,2	6 4 $\bar{8}$	20,3	24,0	0 6 6	38,0	37,9
1 3 $\bar{13}$	20,5	20,5	7 3 $\bar{7}$	24,2	27,4	8 4 4	23,0	26,8	0 6 8	36,6	37,4
2 3 0	13,1	-12,0	7 3 $\bar{9}$	12,9	19,9	8 4 $\bar{6}$	23,6	25,6	0 6 10	26,6	27,1
2 3 1	25,4	24,6	0 4 1	40,4	41,8	8 4 8	20,1	22,6	1 6 0	14,1	16,1
2 3 2	13,2	12,2	0 4 2	37,8	36,2	0 5 1	27,0	27,2	1 6 2	16,1	15,0
2 3 5	15,2	10,3	0 4 4	87,8	82,4	0 5 2	14,1	- 12,8	2 6 0	54,0	62,8
2 3 $\bar{1}$	14,6	13,7	0 4 6	63,6	58,0	0 5 3	17,2	14,1	2 6 2	73,0	63,0
2 3 $\bar{5}$	15,0	15,2	0 4 8	36,5	34,3	0 5 4	13,2	9,6	2 6 3	31,5	26,6
2 3 $\bar{6}$	10,1	- 8,5	0 4 10	26,1	26,5	1 5 0	15,7	16,0	2 6 4	48,4	45,5
3 3 0	21,2	15,4	1 4 0	20,5	22,6	1 5 1	48,5	52,0	2 6 5	14,8	11,8

h K l	F_o	F_c	h K l	F_o	F_c	h K l	F_o	F_c	h K l	F_o	F_c	h K l	F_o	F_c
3 3 I	77,2	75,I	I 4 2	26,3	22,4	I 5 2	I7,2	I4,5	2 6 6	22,0	26,8			
3 3 2	22,7	I7,9	I 4 3	I7,2	I2,7	I 5 3	44,I	37,0	2 6 8	24,7	24,8			
3 3 3	43,0	40,6	I 4 6	I3,4	I3,8	I 5 4	23,0	I8,3	2 6 $\bar{2}$	33,4	34,0			
3 3 5	43,8	40,4	2 4 0	84,0	94,0	I 5 5	37,3	36,2	2 6 $\bar{3}$	20,6	- I9,7			
3 3 7	36,8	37,2	2 4 I	30,4	-29,4	I 5 6	I6,2	-I2,6	2 6 $\bar{4}$	43,3	48,8			
3 3 9	I9,6	24,0	2 4 2	55,8	52,2	I 5 7	35,4	34,I	2 6 $\bar{6}$	48,2	45,8			
3 3 $\bar{I}$	73,0	77,3	2 4 3	I5,2	II,7	I 5 9	29,7	30,0	2 6 $\bar{8}$	34,I	34,0			
3 3 $\bar{2}$	24,2	25,2	2 4 4	38,0	38,4	I 5 II	22,0	24,6	4 6 0	26,2	27,5			
3 3 $\bar{3}$	57,0	54,4	2 4 6	39,9	36,6	I 5 $\bar{I}$	75,5	72,3	4 6 2	33,0	37,5			
3 3 $\bar{4}$	II,0	- I3,0	2 4 8	27,4	27,I	I 5 $\bar{2}$	33,5	-27,3	4 6 3	I7,0	- I5,0			
3 3 $\bar{5}$	I3,6	I6,3	2 4 2	I20,7	I2I,I	I 5 $\bar{3}$	80,5	80,I	4 6 4	37,7	39,4			
3 3 $\bar{7}$	35,0	33,9	2 4 $\bar{4}$	60,7	57,6	I 5 $\bar{4}$	25,6	20,6	4 6 6	29,0	29,9			
3 3 $\bar{9}$	40,I	39,0	2 4 $\bar{5}$	2I,8	I8,5	I 5 $\bar{5}$	59,3	58,9	4 6 $\bar{2}$	37,5	43,I			
3 3 $\bar{II}$	32,I	29,6	2 4 $\bar{6}$	24,5	23,I	I 5 7	36,7	39,3	4 6 $\bar{3}$	23,0	23,I			
3 3 $\bar{I3}$	I4,7	I9,8	2 4 $\bar{8}$	2I,5	23,I	I 5 $\bar{9}$	26,5	27,4	4 6 $\bar{4}$	46,9	45,8			
4 3 2	I0,4	- 9,4	2 4 $\bar{I0}$	3I,8	29,2	I 5 $\bar{II}$	20,5	2I,7	4 6 $\bar{6}$	39,4	39,2			
4 3 3	I3,9	I8,3	2 4 $\bar{I2}$	23,6	25,0	2 5 I	I3,8	I3,4	4 6 8	23,3	24,9			
4 3 $\bar{I}$	I2,I	II,9	3 4 0	I0,4	I4,0	3 5 0	36,8	-37,5	6 6 0	28,I	32,9			
4 3 $\bar{3}$	I4,3	I2,2	3 4 $\bar{4}$	I4,I	I4,I	3 5 I	58,I	58,8	6 6 2	22,6	24,2			
4 3 $\bar{5}$	II,0	I2,7	3 4 $\bar{6}$	I7,7	I6,8	3 5 2	I2,0	-II,4	6 6 $\bar{4}$	32,6	24,2			
4 3 $\bar{7}$	I4,5	II,8	4 4 0	48,8	47,6	3 5 3	52,I	54,2	6 6 $\bar{2}$	34,I	37,3			
5 3 I	40,6	42,5	4 4 2	36,4	38,3	3 5 5	40,8	4I,0	6 6 $\bar{4}$	28,6	33,9			
									6 6 6	20,9	22,8			

N° 2

$NH_4CuTiF_7 \cdot 4\ H_2O$

h k l	Fo	Fc	h k l	Fo	Fc	h k l	Fo	Fc
1 3 0	106	120	7 5 0	49	40	1 2 2	41	42
1 5 0	71	- 63	7 7 0	34	- 33	1 3 2	53	- 67
1 7 0	31	35	8 0 0	62	54	1 4 2	59	- 71
1 9 0	43	- 35	8 2 0	52	- 49	1 5 2	38	36
2 0 0	85	-108	8 4 0	40	40	1 6 2	20	20
2 2 0	89	98	8 6 0	49	- 41	1 7 2	21	- 21
2 4 0	117	- 140	9 1 0	51	- 42	1 8 2	32	- 30
2 6 0	63	61	9 3 0	26	31	1 9 2	20	21
2 8 0	67	- 55	9 5 0	35	- 34	2 0 2	15	- 13
3 1 0	10	1	10 0 0	46	- 39	2 2 2	13	8
3 3 0	88	- 80	10 2 0	39	37	2 3 2	60	- 72
3 5 0	45	43	10 4 0	42	- 37	2 4 2	37	34
3 7 0	65	- 53	12 0 0	29	32	2 5 2	40	41
3 9 0	31	33	-- - -	--	--	2 7 2	34	- 33
4 0 0	99	106	1 2 1	8	- 10	2 8 2	21	17
4 2 0	101	- 104	1 3 1	12	- 5	2 9 2	24	26
4 4 0	61	60	1 4 1	18	22	3 0 2	25	19
4 6 0	60	- 55	1 6 1	17	- 15	3 2 2	28	- 18
4 8 0	56	47	2 0 1	13	18	3 3 2	43	45
5 1 0	84	- 74	2 6 1	16	- 12	3 4 2	44	42
5 3 0	79	70	2 7 1	22	19	3 5 2	24	- 25
5 5 0	31	- 34	3 0 1	30	- 36	3 6 2	32	- 32
5 7 0	48	41	3 1 1	8	- 9	3 7 2	33	31
6 0 0	56	- 52	4 0 1	20	- 18	3 8 2	35	33
6 2 0	98	85	4 1 1	20	18	4 0 2	19	- 12
6 4 0	57	- 54	4 2 1	16	14	4 1 2	34	- 30
6 6 0	68	55	4 3 1	20	- 21	4 2 2	19	16
7 1 0	47	44	5 4 1	22	20	4 3 2	45	43
7 3 0	35	- 36	6 1 1	13	6	4 5 2	19	- 19

h k l	Fo	Fc	h k l	Fo	Fc	h k l	Fo	Fc
4 7 2	39	35	9 2 2	24	27	2 3 4	80	87
5 0 2	40	- 35	9 4 2	20	- 25	2 4 4	28	26
5 1 2	42	41	10 1 2	23	26	2 5 4	54	- 54
5 2 2	60	59	-- - -	--	--	2 7 4	44	43
5 3 2	45	- 40	1 3 3	36	34	2 9 4	25	- 31
5 4 2	24	- 26	1 5 3	23	- 24	3 0 4	56	- 52
5 5 2	19	21	1 7 3	19	19	3 1 4	39	- 32
5 6 2	33	31	2 0 3	29	- 28	3 2 4	45	44
5 7 2	27	- 24	2 6 3	18	18	3 3 4	51	42
5 8 2	20	- 24	3 1 3	33	35	3 4 4	53	- 55
6 1 2	41	38	3 3 3	12	- 13	3 5 4	34	- 29
6 2 2	28	- 23	3 7 3	14	- 15	3 6 4	41	41
6 3 2	40	- 38	4 0 3	29	28	3 7 4	26	25
6 5 2	32	30	4 2 3	21	- 21	3 8 4	42	- 39
6 6 2	17	- 17	4 4 3	12	14	4 0 4	14	- 18
6 7 2	29	- 29	5 3 3	29	29	4 1 4	56	52
7 0 2	24	24	5 5 3	17	- 18	4 2 4	20	19
7 1 2	26	- 26	8 2 3	15	- 14	4 3 4	61	- 58
7 2 2	34	- 32	- - -	--	- --	4 5 4	22	30
7 3 2	20	21	1 2 4	66	- 72	4 7 4	44	- 41
7 4 2	26	25	1 3 4	53	- 51	5 0 4	49	50
7 5 2	24	- 23	1 4 4	79	85	5 1 4	44	37
7 6 2	32	- 31	1 5 4	37	34	5 2 4	70	- 70
8 0 2	15	- 15	1 6 4	30	- 33	5 3 4	30	- 32
8 1 2	33	- 33	1 7 4	21	- 23	5 4 4	38	38
8 3 2	17	22	1 8 4	37	37	5 5 4	23	22
8 5 2	29	- 28	2 0 4	13	14	5 6 4	38	- 38
9 0 2	34	- 31	2 1 4	40	- 32	6 1 4	46	- 47
9 1 2	29	25	2 2 4	22	- 16	6 2 4	20	- 19

h k l	Fo	Fc	h k l	Fo	Fc	h k l	Fo	Fc
6 3 4	49	47	3 3 6	41	- 37	10 0 6	25	- 30
6 5 4	36	- 38	3 5 6	27	26	- - -	--	----
6 7 4	31	35	3 7 6	32	- 33	1 2 8	27	35
7 0 4	27	- 33	4 0 6	53	49	1 3 8	30	- 39
7 1 4	28	- 25	4 2 6	53	- 50	1 4 8	31	- 36
7 2 4	40	40	4 4 6	38	36	1 5 8	32	29
7 3 4	23	22	4 6 6	35	- 35	2 1 8	27	29
7 4 4	24	- 31	4 8 6	29	33	2 3 8	30	- 38
7 5 4	21	- 21	5 1 6	40	- 37	2 4 8	30	27
7 6 4	36	36	5 3 6	38	37	2 5 8	31	30
8 1 4	41	40	5 5 6	22	- 24	3 0 8	30	31
8 5 4	28	32	5 7 6	25	29	3 1 8	30	- 21
9 0 4	36	36	6 0 6	34	- 33	3 2 8	30	- 30
9 2 4	29	- 33	6 2 6	48	48	3 3 8	30	31
- - -	--	----	6 4 6	35	- 35	3 4 8	31	31
1 3 6	49	47	6 6 6	35	37	4 0 8	30	- 22
1 5 6	35	- 33	7 1 6	26	28	4 1 8	30	- 30
1 7 6	23	24	7 3 6	22	- 25	4 2 8	30	22
1 9 6	21	- 26	7 5 6	23	28	4 3 8	30	31
2 0 6	46	- 45	8 0 6	36	36	5 0 8	31	- 30
2 2 6	51	44	8 2 6	29	- 34	5 1 8	31	30
2 4 6	61	- 62	8 4 6	26	29	5 2 8	31	33
2 6 6	38	38	8 6 6	24	- 31	5 3 8	32	- 31
2 8 6	35	- 37	9 1 6	25	- 29	6 1 8	32	29
3 1 6	21	12						

N° 3

Na_3 H Ti F_8

h	k	l	Fo	Fc
0	2	0	24	- 22
0	4	0	114	- 129
0	6	0	54	- 58
0	8	0	26	31
0	10	0	54	- 53
1	1	0	50	34
1	3	0	85	- 77
1	5	0	20	11
1	7	0	121	116
1	9	0	29	- 20
1	11	0	97	- 96
1	13	0	38	34
2	0	0	82	65
2	2	0	33	- 32
2	4	0	112	- 119
2	6	0	121	120
2	8	0	24	- 21
2	10	0	29	- 37
2	14	0	74	64
3	1	0	40	- 31
3	3	0	92	- 81
3	7	0	126	135
3	11	0	37	- 43
3	15	0	20	22
4	0	0	184	203
4	2	0	20	- 7
4	4	0	121	- 123
4	8	0	25	21
5	1	0	26	32
5	3	0	25	- 32
5	7	0	67	53
5	11	0	79	- 74
5	13	0	39	29
6	0	0	100	89
6	2	0	22	- 26
6	6	0	26	27
6	10	0	61	- 55
7	3	0	26	- 34
7	7	0	52	55
8	0	0	52	48
8	4	0	66	- 64
0	2	1	51	- 44
0	4	1	63	55
0	6	1	76	- 86
0	8	1	75	- 88
0	12	1	69	71
0	16	1	12	- 13
1	1	1	51	- 48
1	3	1	47	- 41
1	5	1	14	- 11
1	7	1	33	31
1	9	1	58	- 57
1	11	1	37	29
1	13	1	36	25
1	15	1	30	- 24
2	2	1	90	- 93
2	4	1	47	54
2	6	1	86	90
2	12	1	26	- 25
2	16	1	18	- 18
3	1	1	47	49
3	3	1	42	- 39
3	5	1	90	90
3	7	1	16	11
3	9	1	16	- 18
3	13	1	30	25
3	15	1	40	- 44
4	4	1	68	62
4	8	1	57	- 58
4	12	1	35	37
5	1	1	50	- 51
5	3	1	19	- 23
5	5	1	16	- 19
5	7	1	32	23
5	9	1	45	- 49
5	11	1	33	28
5	13	1	15	18
6	2	1	68	- 72
6	6	1	11	17
6	12	1	14	12
7	3	1	29	- 15
7	5	1	32	31
7	9	1	27	- 22
8	4	1	33	32
8	6	1	17	16
0	2	2	44	46
0	6	2	24	23
0	8	2	36	- 32
0	10	2	28	30
0	12	2	23	16
0	14	2	21	23
1	1	2	66	- 60
1	3	2	32	- 25
1	5	2	56	59
1	7	2	17	16
1	11	2	35	28
1	13	2	33	- 31
1	15	2	16	- 9
2	0	2	130	138
2	2	2	48	50
2	4	2	11	- 10
2	6	2	120	- 125
2	10	2	25	20
2	12	2	19	10
2	14	2	30	- 33
3	5	2	60	61
3	7	2	31	- 28
3	13	2	25	- 23
3	15	2	19	- 10
4	0	2	49	- 50
4	2	2	27	23
4	4	2	48	38
4	6	2	22	- 23
4	8	2	30	- 23
5	1	2	40	- 43
5	5	2	26	23
5	11	2	34	35
5	13	2	29	- 29
6	0	2	20	- 14
6	2	2	31	33
6	10	2	48	44
7	1	2	20	- 14
7	5	2	24	20
7	7	2	20	- 17
8	0	2	13	- 9
8	4	2	35	37
8	6	2	23	- 20
0	2	3	98	102
0	4	3	50	- 43
0	6	3	44	38
0	8	3	74	68
0	12	3	77	- 77
0	16	3	22	23
1	1	3	54	53
1	3	3	20	13
1	5	3	45	- 43
1	9	3	72	83
1	11	3	29	- 23
1	13	3	30	- 33
1	15	3	19	23
2	2	3	139	150

h	k	l	Fo	Fc
2	4	3	33	- 35
2	6	3	86	- 88
2	8	3	17	10
2	10	3	12	- 5
2	16	3	19	28
3	1	3	19	- 19
3	3	3	23	19
3	5	3	98	- 104
3	9	3	44	45
3	13	3	25	- 32
3	15	3	36	40
4	2	3	46	47
4	4	3	56	- 46
4	8	3	54	51
4	10	3	14	- 8
4	12	3	47	- 42
5	1	3	49	50
5	5	3	17	10
5	9	3	51	62
5	11	3	25	- 27
5	13	3	22	- 24
6	2	3	85	84
6	6	3	26	- 24
6	8	3	16	10
7	1	3	10	6
7	3	3	17	9
7	5	3	37	- 41
7	9	3	34	32
8	2	3	19	20
8	4	3	27	- 26
0	2	4	17	- 17
0	4	4	51	61
0	6	4	23	- 25
0	8	4	19	23
0	10	4	36	- 33
1	1	4	28	20
1	3	4	26	- 30
1	7	4	62	56
1	9	4	11	- 10
1	11	4	53	- 58
1	13	4	24	25
2	0	4	16	16
2	2	4	20	- 21
2	4	4	55	- 51
2	6	4	79	74
2	8	4	26	- 12
2	12	4	9	6
2	14	4	39	44
3	3	4	49	- 38
3	5	4	17	- 16
3	7	4	72	74
3	11	4	26	- 26
3	13	4	18	16
4	0	4	102	109
4	2	4	13	- 7
4	4	4	74	- 70
4	8	4	16	16
4	12	4	8	5
5	1	4	19	22
5	3	4	19	- 19
5	7	4	34	31
5	11	4	41	- 51
6	0	4	50	54
6	2	4	19	- 19
6	6	4	27	20
6	10	4	38	- 41
7	1	4	17	8
7	3	4	23	- 23
7	5	4	15	- 9
7	7	4	33	38
8	0	4	32	32
0	4	5	34	38
0	6	5	30	- 37
0	8	5	39	- 45
0	10	5	18	- 11
0	12	5	39	40
1	1	5	17	- 20
1	3	5	26	- 29
1	7	5	26	22
1	9	5	26	- 21
1	11	5	27	18
1	13	5	17	13
2	2	5	31	- 32
2	4	5	28	30
2	6	5	39	40
2	10	5	12	- 9
2	12	5	13	- 12
3	1	5	24	16
3	3	5	32	- 30
3	5	5	30	34
3	4	5	38	37
4	8	5	39	- 37
5	1	5	29	- 30
5	3	5	18	- 18
5	5	5	12	- 13
5	7	5	24	17
5	9	5	73	- 75
6	2	5	34	- 34
7	2	5	18	- 15

N° 4

$Cu\ Zr\ F_6.4\ H_2O$

(F_o et F_c multipliés par 10)

H	K	L	FC	FO
10	0	-10	109	131
10	0	-8	142	150
10	0	-6	172	142
10	0	-4	147	173
10	0	-2	126	128
10	0	0	120	112
10	0	2	160	120
10	0	4	132	105
8	0	-10	148	132
8	0	-6	249	241
8	0	-4	278	271
8	0	-2	276	258
8	0	0	135	207
8	0	2	227	188
8	0	4	154	165
8	0	6	106	115
8	0	8	114	113
6	0	-14	89	111
6	0	-12	183	205
6	0	-10	306	338
6	0	-8	355	374
6	0	-6	335	341
6	0	-4	299	341
6	0	-2	490	452
6	0	0	390	368
6	0	2	389	397
6	0	4	297	280
6	0	6	307	281
6	0	8	198	182
6	0	10	110	134
5	0	4	-100	105
5	0	0	-90	177
5	0	-2	-149	196
4	0	-14	177	212
4	0	-12	238	281
4	0	-10	229	259
4	0	-8	220	249
4	0	-6	400	406
4	0	-4	959	942
4	0	-2	869	804
4	0	0	766	745
4	0	2	391	423
4	0	4	515	544
4	0	6	332	329
4	0	8	246	271
4	0	10	176	198
4	0	12	137	147
3	0	10	-84	107
3	0	6	-94	133
3	0	2	-128	160

H	K	L	FC	FO
3	0	0	-14	20
3	0	-4	-231	266
3	0	-12	-103	125
2	0	-14	118	164
2	0	-12	158	215
2	0	-10	281	348
2	0	-8	590	622
2	0	-6	1015	1005
2	0	-4	654	647
2	0	-2	371	367
2	0	0	159	184
2	0	2	1359	1296
2	0	4	862	850
2	0	6	586	597
2	0	8	320	357
2	0	10	243	282
2	0	12	162	204
2	0	14	95	115
1	0	8	-167	171
1	0	4	-96	87
1	0	0	-177	179
1	0	-6	-229	289
0	0	2	1196	1135
0	0	4	943	934
0	0	6	277	368
0	0	8	645	505
0	0	10	356	378
0	0	12	221	252
0	0	14	133	182
9	1	7	81	110
9	1	5	112	107
9	1	3	187	158
9	1	1	209	184
9	1	-1	223	197
9	1	-3	181	166
9	1	-5	199	168
9	1	-7	177	161
9	1	-9	150	144
9	1	-11	121	127
7	1	9	136	133
7	1	7	179	156
7	1	5	217	216
7	1	3	213	212
7	1	1	329	304
11	1	-9	91	106
11	1	-7	117	113
11	1	-5	132	126
11	1	-3	129	105
11	1	-1	94	95
11	1	1	90	95

H	K	L	FC	FO
7	1	-1	323	296
7	1	-2	132	93
7	1	-3	376	366
7	1	-5	319	321
7	1	-7	324	309
7	1	-9	248	251
7	1	-11	158	164
7	1	-13	108	119
6	1	-7	-108	102
5	1	11	113	128
5	1	9	157	175
5	1	7	284	284
5	1	5	338	311
5	1	4	149	98
5	1	3	491	470
5	1	1	472	437
5	1	0	-181	125
5	1	-1	712	724
5	1	-13	174	205
5	1	-15	101	113
5	1	-2	-191	167
5	1	-3	509	489
5	1	-5	423	420
5	1	-6	101	92
5	1	-7	288	292
5	1	-9	315	335
5	1	-11	275	292
4	1	-9	-125	110
4	1	-5	-136	162
4	1	-3	-58	92
4	1	-1	-107	164
4	1	1	-58	83
4	1	5	-114	122
3	1	13	115	133
3	1	11	189	203
3	1	9	277	291
3	1	7	363	352
3	1	6	-156	94
3	1	5	587	571
3	1	4	-134	117
3	1	3	530	523
3	1	2	244	200
3	1	1	709	692
3	1	0	305	282
3	1	-1	658	667
3	1	-3	1111	1038
3	1	-4	-146	134
3	1	-5	834	822
3	1	-7	563	589
3	1	-9	276	308

H	K	L	FC	FO
3	1	-11	196	237
3	1	-13	176	202
3	1	-15	121	143
2	1	-7	-126	139
2	1	-6	-72	129
2	1	-5	-29	30
2	1	-4	20	26
2	1	-3	-164	174
2	1	1	-94	143
2	1	3	-171	202
2	1	7	-111	126
1	1	13	152	184
1	1	11	224	247
1	1	9	296	336
1	1	8	120	100
1	1	7	420	487
1	1	6	131	113
1	1	5	549	563
1	1	4	-76	68
1	1	3	1428	1438
1	1	2	-400	399
1	1	1	1366	1340
1	1	-1	1312	1337
1	1	-3	179	215
1	1	-4	-62	75
1	1	-5	647	696
1	1	-7	581	599
1	1	-8	88	69
1	1	-9	467	469
1	1	-11	276	300
1	1	-13	195	202
1	1	-15	102	142
0	1	3	89	73
0	1	5	-150	163
0	1	9	-114	137
10	2	2	130	118
10	2	0	147	114
10	2	-2	171	156
10	2	-4	149	135
10	2	-6	144	130
10	2	-8	130	118
8	2	8	108	101
8	2	6	147	144
8	2	4	200	187
8	2	2	200	185
8	2	0	262	239
8	2	-2	284	230
8	2	-4	295	261
8	2	-6	232	209
8	2	-8	197	191

H	K	L	FC	FO
8	2	-10	184	166
8	2	-12	127	173
6	2	10	121	130
6	2	8	160	156
6	2	6	243	239
6	2	4	302	267
6	2	2	424	390
6	2	1	-213	130
6	2	0	360	345
6	2	-2	450	426
6	2	-3	128	62
6	2	-4	396	377
6	2	-5	161	177
6	2	-6	409	394
6	2	-8	295	298
6	2	-10	234	222
6	2	-12	164	174
6	2	-14	115	130
5	2	4	-87	93
5	2	-2	-114	130
4	2	12	120	125
4	2	10	188	190
4	2	8	273	271
4	2	6	316	313
4	2	4	492	481
4	2	2	538	493
4	2	1	282	238
4	2	0	822	813
4	2	-1	-198	118
4	2	-2	551	549
4	2	-3	-227	205
4	2	-4	611	596
4	2	-5	-76	151
4	2	-6	463	455
4	2	-8	424	433
4	2	-10	295	314
4	2	-12	188	210
4	2	-14	130	151
3	2	-8	-133	117
3	2	-6	-130	110
3	2	-3	-42	215
3	2	-1	9	13
3	2	0	-91	83
3	2	2	-110	130
3	2	6	-124	129
2	2	14	101	120
2	2	12	156	180
2	2	10	243	261
2	2	8	360	356
2	2	6	552	564

H	K	L	FC	FO
2	2	5	-242	197
2	2	4	535	541
2	2	3	-300	261
2	2	2	921	928
2	2	1	-56	54
2	2	0	788	744
2	2	-1	441	404
2	2	-2	1291	1267
2	2	-4	681	771
2	2	-5	57	82
2	2	-6	587	610
2	2	-8	399	425
2	2	-10	321	349
2	2	-12	229	251
2	2	-14	134	168
1	2	-10	-165	160
1	2	-6	-135	141
1	2	-4	120	177
1	2	-2	-194	190
1	2	0	-85	77
1	2	3	61	65
1	2	4	-156	182
1	2	5	-93	72
1	2	8	-163	127
0	2	2	742	787
0	2	4	1043	1040
0	2	5	276	261
0	2	6	586	583
0	2	8	417	446
0	2	10	274	307
0	2	12	195	227
0	2	14	194	172
11	3	-3	110	164
11	3	1	123	88
9	3	5	110	110
9	3	3	131	130
9	3	1	134	138
9	3	-1	214	176
9	3	-3	228	157
9	3	-5	203	188
9	3	-7	165	161
9	3	-9	151	150
9	3	-11	123	116
7	3	9	91	108
7	3	7	132	137
7	3	5	242	267
7	3	1	327	363
7	3	-1	283	273
7	3	-3	372	334
7	3	-5	316	362

H	K	L	FC	FO
7	3	-7	242	229
7	3	-9	183	177
7	3	-11	173	182
7	3	-13	145	163
6	3	3	-64	85
6	3	-3	-127	197
6	3	-5	-70	92
5	3	11	137	139
5	3	9	197	187
5	3	7	245	248
5	3	5	278	270
5	3	3	464	433
5	3	1	449	421
5	3	-1	481	467
5	3	-2	-156	122
5	3	-3	395	393
5	3	-5	584	558
5	3	-7	485	492
5	3	-9	295	314
5	3	-11	157	161
5	3	-13	118	137
5	3	-15	108	141
4	3	-7	-71	110
4	3	-5	-147	133
4	3	1	-96	110
4	3	5	-110	103
3	3	13	103	116
3	3	11	159	175
3	3	9	259	265
3	3	7	337	340
3	3	5	449	468
3	3	4	-130	98
3	3	3	521	502
3	3	2	149	153
3	3	1	1120	1067
3	3	0	118	108
3	3	-1	956	961
3	3	-2	184	170
3	3	-3	655	676
3	3	-4	-83	78
3	3	-5	249	273
3	3	-7	431	446
3	3	-9	444	461
3	3	-11	310	339
3	3	-13	168	191
3	3	-15	88	129
2	3	-9	-91	86
2	3	-7	-151	117
2	3	-4	80	33
2	3	-3	-151	144

H	K	L	FC	FO
2	3	-1	-133	141
2	3	3	-100	110
2	3	7	-107	158
1	3	13	141	174
1	3	11	205	229
1	3	9	332	327
1	3	7	584	562
1	3	5	649	650
1	3	4	85	76
1	3	3	600	646
1	3	2	-306	298
1	3	1	105	112
1	3	0	-39	53
1	3	-1	1367	1338
1	3	-2	-246	251
1	3	-3	1372	1357
1	3	-5	953	1016
1	3	-7	356	347
1	3	-8	78	85
1	3	-9	295	310
1	3	-11	236	267
1	3	-13	179	203
1	3	-15	114	148
0	3	3	-79	94
0	3	5	-143	184
8	4	-10	177	180
8	4	4	221	181
8	4	2	201	178
8	4	0	212	206
8	4	-2	221	200
8	4	-4	257	220
8	4	-6	218	203
8	4	-8	200	198
6	4	8	144	144
6	4	6	187	205
6	4	4	256	234
6	4	2	386	350
6	4	0	371	353
6	4	-2	459	430
6	4	-4	444	422
6	4	-6	387	372
6	4	-8	223	215
6	4	-10	156	160
6	4	-12	153	160
5	4	-6	-120	162
5	4	-4	-60	85
5	4	4	-92	138
4	4	10	170	180
4	4	8	273	266
4	4	6	342	312

H	K	L	FC	FO
4	4	4	496	458
4	4	3	-129	82
4	4	2	968	921
4	4	0	661	615
4	4	-2	339	354
4	4	-3	131	136
4	4	-4	417	421
4	4	-6	510	530
4	4	-8	513	531
4	4	-10	314	318
4	4	-12	153	185
4	4	-14	98	124
3	4	-8	-130	143
3	4	0	-141	182
3	4	2	-77	100
3	4	6	-115	109
2	4	12	163	187
2	4	10	240	244
2	4	8	332	324
2	4	6	430	453
2	4	4	393	388
2	4	3	143	141
2	4	2	706	683
2	4	1	-275	238
2	4	0	1115	1087
2	4	-2	1479	1532
2	4	-4	648	679
2	4	-5	135	134
2	4	-6	322	354
2	4	-8	267	300
2	4	-10	312	334
2	4	-12	248	260
2	4	-14	145	171
1	4	-10	-124	152
1	4	-7	85	84
1	4	-4	-38	73
1	4	-2	-205	209
1	4	0	-15	50
1	4	1	-70	66
1	4	3	91	80
1	4	6	-171	167
1	4	8	-85	90
0	4	2	500	544
0	4	4	725	710
0	4	6	1099	1084
0	4	8	418	433
0	4	10	231	273
0	4	12	161	198
7	5	-11	172	186
7	5	-9	207	202

H	K	L	FC	FO
7	5	-7	225	203
7	5	-5	239	224
7	5	-3	305	274
7	5	-1	322	287
7	5	1	333	296
7	5	3	251	214
7	5	5	188	181
7	5	7	128	123
5	5	-13	129	153
5	5	-11	175	187
5	5	-9	250	252
5	5	-7	364	367
5	5	-6	-120	103
5	5	-5	501	503
5	5	-3	490	488
5	5	-2	107	104
5	5	-1	475	451
5	5	0	229	188
5	5	1	346	346
5	5	2	-70	81
5	5	3	348	342
5	5	5	295	260
5	5	7	261	227
5	5	9	181	161
4	5	5	-64	79
4	5	1	-123	128
4	5	-1	-117	93
3	5	-13	162	189
3	5	-11	291	270
3	5	-9	348	357
3	5	-7	425	448
3	5	-5	425	438
3	5	-3	574	551
3	5	-2	116	58
3	5	-1	629	590
3	5	0	-358	311
3	5	1	803	774
3	5	3	605	580
3	5	5	470	457
3	5	6	176	117
3	5	7	286	288
3	5	9	201	219
3	5	11	148	151
2	5	7	-121	140
2	5	4	-59	40
2	5	3	-65	76
2	5	1	-33	57
2	5	-1	-81	64
2	5	-3	-131	128
2	5	-7	-106	135

H	K	L	FC	FO
1	5	-13	148	164
1	5	-11	203	234
1	5	-9	291	327
1	5	-7	430	450
1	5	-2	-210	188
1	5	-1	1016	970
1	5	-4	165	171
1	5	-3	663	691
1	5	-2	-210	194
1	5	-1	1016	1150
1	5	0	167	145
1	5	1	617	632
1	5	2	100	105
1	5	3	617	619
1	5	4	175	164
1	5	5	475	478
1	5	6	-152	131
1	5	7	443	439
1	5	9	330	329
1	5	11	221	238
1	5	13	133	156
0	5	3	-71	75
0	5	4	125	123
0	5	5	-123	116
8	6	4	153	161
8	6	2	215	172
8	6	0	249	203
8	6	-2	200	205
8	6	-4	199	193
8	6	-6	214	197
8	6	-8	203	193
8	6	-10	146	130
6	6	8	168	136
6	6	6	217	194
6	6	4	221	218
6	6	2	285	279
6	6	0	380	390
6	6	-2	431	399
6	6	-4	319	318
6	6	-6	255	239
6	6	-8	247	242
6	6	-10	224	236
6	6	-12	156	165
5	6	0	-95	88
5	6	-2	-76	89
4	6	10	137	149
4	6	8	215	215
4	6	6	338	303
4	6	4	442	410
4	6	3	-197	136

H	K	L	FC	FO
4	6	2	340	362
4	6	0	441	431
4	6	-2	555	552
4	6	-1	203	175
4	6	-4	612	624
4	6	-6	410	437
4	6	-8	265	275
4	6	-10	216	231
4	6	-12	184	203
2	6	-6	595	625
3	6	-4	-128	142
3	6	-2	-101	95
2	6	12	155	170
2	6	10	215	224
2	6	8	252	251
2	6	6	366	358
2	6	4	586	581
2	6	3	281	250
2	6	2	818	822
2	6	0	601	614
2	6	-2	506	516
2	6	-3	-194	166
2	6	-4	555	571
2	6	-6	595	617
2	6	-8	404	418
2	6	-10	235	256
2	6	-12	158	164
2	6	-14	119	151
1	6	-6	-115	114
1	6	-5	-70	124
1	6	0	-81	95
1	6	2	-81	97
1	6	4	-87	55
1	6	6	-103	97
0	6	2	761	769
0	6	3	-219	195
0	6	4	485	488
0	6	6	397	425
0	6	8	391	401
0	6	10	283	297
0	6	12	188	127
7	7	-11	131	136
7	7	-9	267	204
7	7	-7	290	248
7	7	-5	246	228
7	7	-3	263	231
7	7	-1	287	258
7	7	1	249	216
7	7	3	177	170
7	7	5	157	148

H	K	L	FC	FO
7	7	7	149	121
5	7-13		146	164
5	7-11		223	260
5	7 -9		240	243
5	7 -7		214	210
5	7 -5		281	294
5	7 -3		446	445
5	7 -1		482	459
5	7 1		376	356
5	7 3		325	308
5	7 5		289	261
5	7 7		210	191
5	7 9		128	128
4	7 -1		-94	92
4	7 -3		-106	122
3	7-13		139	156
3	7-11		150	185
3	7 -9		203	218
3	7 -7		412	410
3	7 -5		662	690
3	7 -4		-96	89
3	7 -3		647	660
3	7 -1		399	401
3	7 0		-141	113
3	7 1		384	386
3	7 2		99	76
3	7 3		473	482
3	7 5		422	396
3	7 7		287	268
3	7 9		205	212
3	7 11		151	157
2	7 3		-97	87
2	7 1		-91	71
2	7 -5		-114	141
2	7 -7		-66	83
1	7-13		122	151
1	11 7		272	294

H	K	L	FC	FO
1	7-11		212	225
1	7 -9		368	371
1	7 -7		474	481
1	7 -6		-135	119
1	7 -5		385	422
1	7 -3		281	299
1	7 -1		630	666
1	7 0		312	277
1	7 1		982	994
1	7 3		749	755
1	7 5		417	414
1	7 7		279	299
1	7 9		243	257
1	7 11		187	196
1	7 13		121	140
0	7 7		-110	95
0	7 2		-82	72
0	8 2		160	147
0	8 0		207	175
0	8 -2		233	206
0	8 -4		218	191
0	8 -6		184	184
0	8 -8		139	128
6	8 6		205	182
6	8 4		263	221
6	8 2		277	248
6	8 0		280	266
6	8 -2		258	233
6	8 -4		256	249
6	8 -6		271	263
6	8 -8		265	279
6	8-10		201	214
4	8 10		149	140
4	8 8		182	184
4	8 6		224	229
4	8 4		281	278
1	11 9		201	196

H	K	L	FC	FO
4	8 2		381	396
4	8 1		90	105
4	8 0		485	478
4	8 -2		544	572
4	8 -4		460	472
4	8 -6		297	296
4	8 -8		204	203
4	8-10		190	211
4	8-12		167	189
3	8 -4		-86	78
3	8 2		-99	76
3	8 4		-115	88
2	8 10		173	187
2	8 8		276	274
2	8 6		402	377
2	8 4		529	509
2	8 2		516	511
2	8 0		413	419
2	8 -1		181	191
2	8 -2		368	397
2	8 -3		-134	130
2	8 -4		505	535
2	8 -6		512	529
2	8 -8		379	385
2	8-10		225	237
2	8-12		136	166
1	8 -6		-97	92
1	8 -4		-78	86
1	8 -3		71	27
1	8 0		-111	101
1	8 2		-109	108
1	8 5		-84	84
0	8 2		705	706
0	8 3		-175	151
0	8 4		406	427
0	8 5		84	85

H	K	L	FC	FO
0	8 6		300	335
0	8 8		268	279
0	8 10		229	231
0	8 12		167	180
1	9 -3		516	525
1	9 -1		462	498
1	9 1		514	492
1	9 2		-160	123
1	9 3		493	497
1	9 5		474	479
1	9 7		313	312
1	9 9		187	198
5	9 -9		227	241
5	9 -7		277	279
5	9 -5		257	234
5	9 -3		268	254
5	9 -2		-110	90
5	9 -1		324	317
4	9 1		409	370
4	9 3		330	298
4	9 -6		239	238
4	9 -8		278	279
3	9 -9		241	260
3	9 -7		296	295
3	9 -5		386	417
3	9 -3		475	518
3	9 -1		549	561
3	9 0		77	75
3	9 1		396	395
3	9 2		126	94
3	9 3		500	497
3	9 5		264	261
3	9 7		279	261
2	9 3		-104	75
2	9 1		-115	71
2	9 -1		-92	87
2	9 -3		-52	31

H	K	L	FC	FO
1	9 -9		247	253
1	9 -7		902	907
1	9 -5		384	397
0	10 2		456	517
0	10 4		390	377
0	10 6		220	220
0	10 8		233	209
6	10 2		246	250
6	10 -2		-108	109
6	10 -4		274	267
6	10 -6		261	259
6	10 -8		190	174
5	10 -4		-107	91
4	10 6		194	187
4	10 4		233	230
4	10 2		365	362
4	10 0		405	410
4	10 -2		342	369
4	10 -4		239	238
4	10 -6		291	290
4	10 -8		278	279
3	10 0		-82	64
2	10 8		250	230
2	10 6		310	292
2	10 4		315	311
2	10 2		296	283
2	10 1		-125	89
2	10 0		516	534
2	10 -2		443	417
2	10 -4		428	450
2	10 -5		100	88
2	10 -6		242	251
2	10 -8		227	251
2	10-10		212	228
1	10 9		-11	14

H	K	L	FC	FO
1	10 7		-95	74
1	10 -2		-98	103
1	10 -4		-96	90
0	10 4		-41	43
0	10 6		484	507
0	11 5		-107	94
5	11 -7		256	260
5	11 -5		287	300
5	11 -3		287	260
5	11 -1		231	219
5	11 1		258	242
5	11 3		269	211
5	11 5		188	180
4	11 -5		241	238
3	11 -9		234	254
3	11 -7		233	254
3	11 -3		268	283
3	11 -1		434	450
3	11 1		397	405
3	11 3		346	327
3	11 5		238	224
3	11 7		197	189
2	11 1		-70	61
2	11 -1		-107	118
2	11 -3		-76	59
1	11 -9		184	170
1	11 -7		263	252
1	11 -5		374	384
1	11 -3		537	540
1	11 -7		-131	89
1	11 -1		412	436
1	11 0		-91	81
1	11 1		332	299
1	11 3		259	282
1	11 4		105	75
1	11 5		331	337

N° 5

$K_2 Cu Zr_2 F_{12} \cdot 6 H_2O$

(F_o et F_c multipliés par 10)

H	K	L	FC	FO
3	0	16	124	146
2	0	16	306	304
1	0	16	274	278
-1	0	16	-126	127
-3	0	16	266	266
-4	0	16	375	365
-6	0	16	-229	235
-8	0	16	273	264
-9	0	16	441	478
-12	0	16	244	215
-10	0	16	-194	191
-7	0	16	491	502
-6	0	16	248	250
-5	0	16	-140	243
-3	0	16	210	234
-2	0	16	610	607
-1	0	16	491	486
3	0	16	333	398
4	0	16	224	252
5	0	14	197	228
4	0	14	292	353
2	0	14	-369	404
1	0	14	250	253
0	0	14	567	633
-1	0	14	495	534
-2	0	14	182	213
-3	0	14	-343	425
-5	0	14	759	741
-6	0	14	420	465
-7	0	14	185	187
-8	0	14	-216	181
-9	0	14	-170	201
-10	0	14	349	338
-11	0	14	290	274
-10	0	12	408	416
-9	0	12	306	305
-8	0	12	310	320
-6	0	12	-279	330
-5	0	12	531	541
-4	0	12	406	412
-3	0	12	532	535
-2	0	12	-140	166
-1	0	12	-407	378
0	0	12	609	723
1	0	12	551	645
2	0	12	442	495
3	0	12	115	969
4	0	12	-199	261
5	0	12	181	239
6	0	12	277	280

H	K	L	FC	FO
9	0	12	-104	144
8	0	10	280	315
7	0	10	228	237
6	0	10	-178	213
5	0	10	553	556
4	0	10	795	920
3	0	10	-272	317
2	0	10	795	799
-3	0	10	1573	1531
-5	0	10	-207	243
-6	0	10	370	321
-7	0	10	361	417
-8	0	10	501	533
-10	0	10	-309	270
-12	0	8	201	191
-11	0	8	316	292
-7	0	8	514	535
-6	0	8	973	961
-3	0	8	-130	201
-2	0	8	1045	1039
-1	0	8	1466	1451
0	0	8	726	726
5	0	8	429	472
9	0	8	220	250
10	0	8	190	174
11	0	8	161	169
8	0	6	-262	269
6	0	6	686	716
5	0	6	455	450
3	0	6	-245	262
2	0	6	545	600
1	0	6	1773	1732
0	0	6	1244	1217
-1	0	6	967	1013
-2	0	6	-386	432
-4	0	6	982	1047
-5	0	6	449	461
-6	0	6	296	332
-7	0	6	-265	337
-8	0	6	-182	178
-9	0	6	442	425
-10	0	6	347	342
-11	0	4	-220	189
-9	0	4	385	347
-8	0	4	572	552
-7	0	4	229	223
-6	0	4	-321	327
-5	0	4	286	240
-4	0	4	1440	1297
-3	0	4	1502	1308

H	K	L	FC	FO
-2	0	4	775	776
0	0	4	-998	1012
1	0	4	1547	1328
2	0	4	1258	1233
3	0	4	666	728
5	0	4	-631	660
6	0	4	379	378
7	0	4	543	551
8	0	4	261	224
9	0	2	409	362
8	0	2	330	338
7	0	2	-219	187
5	0	2	281	289
4	0	2	1259	1263
3	0	2	1291	1262
2	0	2	-350	313
1	0	2	-776	738
0	0	2	283	281
-1	0	2	1499	1436
-2	0	2	2038	1946
-3	0	2	156	150
-5	0	2	303	318
-7	0	2	867	823
-8	0	2	286	299
-12	0	2	204	210
1	0	0	889	936
4	0	0	-83	108
5	0	0	1242	1284
6	0	0	463	469
7	0	0	-266	256
8	0	0	-156	160
10	0	0	276	257
11	0	0	294	238
-11	1	17	217	191
-10	1	17	240	242
-6	1	17	346	378
-5	1	17	683	682
-2	1	17	-162	198
-1	1	17	203	207
0	1	17	453	500
2	1	17	-178	210
5	1	17	202	207
-2	1	16	187	203
-6	1	16	-188	209
-10	1	15	194	187
-9	1	15	423	428
-7	1	15	-191	172
-6	1	15	-277	291
-4	1	15	587	597
-3	1	15	377	424

H	K	L	FC	FO
-2	1	15	-216	214
-1	1	15	-219	222
1	1	15	337	376
2	1	15	384	414
7	1	15	177	207
0	1	14	154	174
-4	1	14	-153	158
-10	1	13	-197	220
-8	1	13	317	264
-7	1	13	529	[illegible]
-5	1	13	-401	453
-3	1	13	406	440
-2	1	13	773	816
-1	1	13	249	263
0	1	13	-211	258
2	1	13	201	217
3	1	13	486	526
4	1	13	210	255
5	1	13	-158	203
8	1	13	159	165
1	1	12	-233	262
-2	1	12	-369	405
-3	1	12	261	302
-6	1	12	175	216
-7	1	12	-272	261
-11	1	11	336	287
-10	1	11	174	159
-9	1	11	-208	180
-7	1	11	334	349
-6	1	11	839	865
-5	1	11	465	461
-4	1	11	-229	185
-3	1	11	-407	442
-2	1	11	146	165
-1	1	11	597	632
0	1	11	372	428
1	1	11	-105	99
2	1	11	-431	472
4	1	11	434	455
5	1	11	377	390
10	1	11	119	136
4	1	10	176	223
3	1	10	-243	261
-1	1	10	387	438
-4	1	10	106	135
-5	1	10	-184	167
-10	1	9	367	366
-9	1	9	376	362
-7	1	9	-329	356
-5	1	9	604	619

H	K	L	FC	FO
-4	1	9	790	834
-3	1	9	282	317
-2	1	9	-557	612
0	1	9	351	394
1	1	9	937	951
2	1	9	407	447
3	1	9	-350	383
4	1	9	-181	201
5	1	9	203	230
6	1	9	426	435
7	1	9	166	219
4	1	8	161	180
2	1	8	143	187
-1	1	8	-228	252
-2	1	8	112	146
-3	1	8	-375	436
-4	1	8	207	206
-5	1	8	-279	273
-7	1	8	206	222
-8	1	8	-258	201
-13	1	7	205	175
-11	1	7	-181	196
-9	1	7	180	179
-8	1	7	505	540
-7	1	7	316	361
-6	1	7	-416	413
-4	1	7	129	152
-3	1	7	1316	1276
-2	1	7	1311	1235
-1	1	7	-442	500
1	1	7	281	306
2	1	7	626	655
3	1	7	621	588
4	1	7	-172	176
5	1	7	-450	464
7	1	7	262	272
8	1	7	273	302
4	1	6	141	150
3	1	6	374	439
2	1	6	-343	427
0	1	6	-149	148
-1	1	6	-533	576
-2	1	6	642	674
-3	1	6	-142	187
-4	1	6	-266	277
-7	1	6	152	171
-12	1	5	210	210
-11	1	5	740	209
-8	1	5	178	164
-7	1	5	601	627

H	K	L	FC	FO
-6	1	5	678	[illegible]
-5	1	5	192	251
-4	1	5	-828	851
-3	1	5	-321	354
-2	1	5	545	[illegible]
-1	1	5	764	649
0	1	5	271	276
1	1	5	-1151	1051
3	1	5	580	[illegible]
4	1	5	712	[illegible]
5	1	5	538	544
6	1	5	-200	183
8	1	5	127	162
9	1	5	246	248
10	1	5	178	155
6	1	4	204	183
5	1	4	133	133
4	1	4	-814	824
2	1	4	-177	210
1	1	4	272	257
-1	1	4	-425	448
-2	1	4	535	610
-3	1	4	-338	361
-4	1	4	-282	251
-5	1	4	311	267
-10	1	3	277	237
-9	1	3	-237	[illegible]
-8	1	3	-285	253
-7	1	3	-247	200
-6	1	3	378	300
-5	1	3	781	761
-4	1	3	1010	961
-3	1	3	-668	[illegible]
-2	1	3	-948	951
-1	1	3	675	654
0	1	3	1615	1553
1	1	3	1087	1014
2	1	3	-190	191
3	1	3	-546	517
5	1	3	712	720
6	1	3	563	560
8	1	3	-291	275
10	1	3	211	198
11	1	3	181	166
4	1	2	-500	512
3	1	2	461	470
2	1	2	972	963
1	1	2	-437	457
0	1	2	317	300
-1	1	2	-345	323

-2	1	2	-423	378
-3	1	2	831	794
-4	1	2	-289	306
-7	1	2	-295	268
-9	1	1	352	289
-8	1	1	466	428
-6	1	1	-453	374
-5	1	1	129	153
-4	1	1	1316	1294
-3	1	1	1170	1145
-2	1	1	434	415
1	1	1	1345	1293
2	1	1	346	389
3	1	1	361	385
4	1	1	-551	546
5	1	1	-528	502
6	1	1	341	340
7	1	1	580	522
8	1	1	306	295
1	1	0	-553	513
2	1	0	400	377
3	1	0	-253	246
4	1	0	348	351
5	1	0	208	182
3	2	18	139	191
2	2	18	250	289
1	2	18	260	316
-1	2	18	-338	346
-3	2	18	353	403
-4	2	18	271	335
-6	2	18	-239	248
-8	2	18	339	357
-9	2	18	242	251
3	2	16	324	330
2	2	16	188	231
-1	2	16	317	351
-2	2	16	490	540
-3	2	16	474	535
-4	2	16	-242	260
-5	2	16	-207	253
-6	2	16	224	268
-7	2	16	273	269
-8	2	16	358	337
-10	2	16	-194	207
-2	2	15	-159	162
5	2	14	307	347
4	2	14	266	372
3	2	14	-213	252
0	2	14	463	460
-1	2	14	742	749

-2	2	14	-198	200
-3	2	14	-215	262
-5	2	14	335	391
-6	2	14	742	780
-8	2	14	-215	194
-11	2	14	278	276
-5	2	13	192	178
-4	2	13	141	166
-1	2	13	-145	193
7	2	12	219	208
8	2	12	289	345
3	2	12	-135	173
2	2	12	449	504
1	2	12	841	830
0	2	12	224	220
-1	2	12	-300	355
-2	2	12	-353	413
-3	2	12	261	260
-4	2	12	832	889
-5	2	12	393	429
-6	2	12	-195	214
-7	2	12	-234	239
-9	2	12	474	448
-10	2	12	287	297
-7	2	11	184	177
-4	2	11	161	162
1	2	11	-162	212
8	2	10	208	209
5	2	10	-247	269
4	2	10	205	233
3	2	10	550	612
2	2	10	481	483
0	2	10	-505	478
-1	2	10	210	225
-2	2	10	1140	1172
-3	2	10	825	809
-4	2	10	387	420
-5	2	10	-410	419
-6	2	10	-221	265
-7	2	10	601	616
-8	2	10	415	384
-4	2	9	-103	161
-2	2	9	168	199
0	2	9	356	407
1	2	9	-308	329
9	2	8	220	218
7	2	8	-220	199
5	2	8	369	364
4	2	8	540	587
3	2	8	371	382

2	2	8	-701	686
0	2	8	716	707
-1	2	8	819	797
-2	2	8	898	834
-3	2	8	-729	733
-4	2	8	-334	343
-5	2	8	539	524
-6	2	8	738	667
-7	2	8	670	671
-9	2	8	-263	260
-11	2	8	230	217
-12	2	8	215	186
-6	2	7	185	176
-4	2	7	-211	233
-2	2	7	-167	221
-1	2	7	-129	167
0	2	7	-132	156
3	2	7	-161	228
8	2	6	487	494
5	2	6	496	522
4	2	6	-293	301
2	2	6	271	296
1	2	6	1215	1102
0	2	6	1524	1453
-1	2	6	-409	456
-2	2	6	-334	375
-3	2	6	148	146
-4	2	6	530	561
-5	2	6	1189	1149
-7	2	6	-547	504
-9	2	6	177	188
-10	2	6	646	649
-6	2	5	253	229
-5	2	5	-220	217
-3	2	5	605	642
-2	2	5	-191	193
0	2	5	-761	784
1	2	5	-376	416
3	2	5	592	602
6	2	5	337	385
7	2	4	482	466
9	2	4	-105	141
6	2	4	-225	237
3	2	4	586	617
2	2	4	1527	1459
1	2	4	-263	339
0	2	4	-420	469
-1	2	4	350	370
-2	2	4	209	255
-3	2	4	2136	2096

-4	2	4	620	658
-5	2	4	-320	310
-8	2	4	652	667
-9	2	4	358	308
-4	2	3	-107	138
-3	2	3	237	277
-2	2	3	1196	1098
-1	2	3	215	223
1	2	3	-166	176
2	2	3	-223	238
3	2	3	-218	223
5	2	3	-190	220
8	2	3	-131	155
9	2	2	376	370
8	2	2	205	224
6	2	2	-206	266
5	2	2	137	153
4	2	2	1210	1220
3	2	2	621	623
2	2	2	308	339
1	2	2	-531	515
-1	2	2	1578	1508
-2	2	2	678	638
-4	2	2	-473	535
-5	2	2	-145	155
-6	2	2	772	744
-7	2	2	646	639
-12	2	2	738	726
-5	2	1	179	173
-4	2	1	302	330
-3	2	1	-640	702
1	2	1	536	522
2	2	1	263	257
3	2	1	-195	228
4	2	1	-373	436
6	2	1	118	155
8	2	0	-340	314
6	2	0	350	361
9	2	0	732	797
4	2	0	646	676
3	2	0	-608	666
2	2	0	132	183
1	2	0	1192	1080
-10	3	17	245	218
-8	3	17	-206	213
-6	3	17	366	379
-5	3	17	375	407
-3	3	17	-173	229
-1	3	17	312	379
0	3	17	371	416

1	3	17	165	193
5	3	17	190	240
2	3	16	155	211
-4	3	16	191	244
-10	3	15	171	183
-9	3	15	609	397
-8	3	15	217	218
-6	3	15	-204	243
-5	3	15	202	203
-4	3	15	548	600
-3	3	15	363	388
-1	3	15	-370	374
1	3	15	532	544
2	3	15	366	396
4	3	15	-140	193
6	3	15	195	209
7	3	15	160	185
6	3	14	154	195
0	3	14	-198	257
-3	3	14	-249	286
-5	3	14	-206	213
-7	3	14	134	159
-10	3	13	-130	160
-8	3	13	428	376
-7	3	13	519	486
-5	3	13	-148	164
-3	3	13	510	544
-2	3	13	969	966
-1	3	13	172	175
0	3	13	-262	265
1	3	13	240	229
3	3	13	482	495
4	3	13	151	169
6	3	13	157	151
8	3	12	-247	276
9	3	12	186	227
-1	3	12	124	157
-3	3	12	-301	334
-5	3	12	219	234
-11	3	11	290	251
-9	3	11	-152	169
-6	3	11	798	767
-5	3	11	578	566
-4	3	11	-260	281
-1	3	11	-115	158
-1	3	11	780	835
0	3	11	899	941
1	3	11	-204	235
2	3	11	-299	288
4	3	11	232	250

5	3	11	444	447
-1	3	10	-330	331
-3	3	10	263	251
-5	3	10	230	210
-6	3	10	-295	234
-10	3	9	307	252
-7	3	9	-503	437
-5	3	9	669	609
-4	3	9	903	830
-3	3	9	261	275
-2	3	9	-720	765
0	3	9	710	752
1	3	9	999	1037
2	3	9	532	543
3	3	9	-251	278
5	3	9	226	219
6	3	9	318	317
7	3	9	231	211
3	3	8	294	324
-6	3	8	180	222
-5	3	8	900	865
-4	3	8	813	827
-3	3	8	-564	612
-8	3	8	-303	295
2	3	8	178	191
1	3	8	-296	340
0	3	8	291	335
-1	3	8	-223	255
-2	3	8	248	229
-3	3	8	249	301
-4	3	8	-660	660
-5	3	8	-242	238
-6	3	8	-186	173
-9	3	7	272	220
-8	3	7	484	461
-7	3	7	463	404
-6	3	7	-197	177
-5	3	7	-314	296
-4	3	7	788	754
-3	3	7	1146	1161
-2	3	7	895	883
-1	3	7	415	415
0	3	7	-488	459
1	3	7	99	149
2	3	7	785	803
3	3	7	526	566
4	3	7	190	195
5	3	7	-255	243
7	3	7	301	295
8	3	7	267	253

H	K	L	FC	FC
6	3	6	-130	156
5	3	6	293	306
2	3	6	179	235
1	3	6	-213	223
0	3	6	274	330
-1	3	6	165	177
-2	3	6	-256	271
-4	3	6	-272	240
-6	3	6	455	439
-8	3	6	-156	162
-12	3	5	231	179
-11	3	5	230	214
-7	3	5	646	643
-6	3	5	919	880
-5	3	5	207	187
-4	3	5	-507	536
-2	3	5	912	922
-1	3	5	1275	1222
0	3	5	853	893
1	3	5	-450	486
2	3	5	-404	379
3	3	5	575	638
4	3	5	869	874
5	3	5	310	350
8	3	5	145	186
9	3	5	314	283
6	3	4	141	146
3	3	4	-303	302
1	3	4	335	370
0	3	4	-1044	976
-2	3	4	-166	161
-4	3	4	560	572
-5	3	4	-209	240
-6	3	4	119	157
-9	3	4	163	168
-10	3	3	414	370
-2	3	3	403	420
-1	3	3	702	738
0	3	3	1145	1099
1	3	3	1910	1838
2	3	3	127	127
3	3	3	-202	248
4	3	3	345	374
5	3	3	493	536
6	3	3	462	469
8	3	3	-209	202
10	3	3	151	146
11	3	3	175	157
6	3	2	189	193
5	3	2	-330	326
[illegible]	[illegible]	7	339	339
2	5	7	456	475
3	5	7	808	810
5	5	7	-252	269
7	5	7	238	234
8	5	7	314	302
2	5	6	-378	427
0	5	6	367	410
-1	5	6	411	445
-2	5	6	251	293
-3	5	6	-364	338
-5	5	6	179	186
-7	5	5	396	389
-6	5	5	663	697
-4	5	5	-415	392
-3	5	5	593	541
-2	5	5	856	793
-1	5	5	1114	1110
0	5	5	616	673
1	5	5	-618	640
3	5	5	535	573
4	5	5	653	697
5	5	5	483	538
6	5	5	-266	244
7	5	5	-166	195
8	5	5	228	231
6	5	4	250	262
4	5	4	-263	249
2	5	4	-390	389
1	5	4	348	365
0	5	4	302	406
-1	5	4	-431	432
-2	5	4	-515	514
-3	5	4	-233	239
-4	5	4	324	296
-5	5	4	294	209
-6	5	3	593	630
-5	5	3	520	517
-4	5	3	367	339
-2	5	3	-565	555
-1	5	3	1134	1153
0	5	3	1636	1670
1	5	3	1085	1077
2	5	3	453	467
3	5	3	-573	564
4	5	3	193	224
5	5	3	707	718
6	5	3	366	383
8	5	3	-212	234
5	5	2	-179	202

H	K	L	FC	FO
3	3	2	191	201
2	3	2	196	245
1	3	2	769	761
0	3	2	-575	613
-1	3	2	565	559
-2	3	2	457	478
-3	3	2	-221	226
-5	3	2	-378	348
-6	3	2	-279	223
-9	3	1	296	304
-6	3	1	465	416
-6	3	1	-250	247
-5	3	1	143	169
-4	3	1	709	710
-3	3	1	1401	1363
-2	3	1	968	901
1	3	1	672	696
2	3	1	1143	1125
3	3	1	921	916
4	3	1	-636	677
6	3	1	498	491
7	3	1	418	415
8	3	1	368	370
10	3	1	-166	145
12	3	1	154	147
3	3	0	296	321
4	3	0	186	190
5	3	0	-186	210
6	4	14	135	167
5	4	14	248	261
4	4	14	199	169
2	4	14	-252	292
0	4	14	332	350
-1	4	14	265	303
-3	4	14	-364	392
-5	4	14	531	592
-6	4	14	432	442
-7	4	14	157	176
-8	4	14	-221	179
-10	4	14	240	219
-11	4	14	180	177
-3	4	13	314	328
-2	4	13	-176	181
-1	4	13	-263	286
2	4	13	225	239
4	4	13	-187	212
4	4	12	-293	323
2	4	12	257	261
1	4	12	502	922
0	4	12	367	467
3	5	2	369	602
2	5	2	226	237
-1	5	2	388	364
-4	5	2	-176	188
-8	5	1	294	216
-4	5	1	940	806
-1	5	1	1027	963
-2	5	1	429	395
1	5	1	1251	1266
2	5	1	1543	1413
3	5	1	334	368
5	5	1	-261	312
6	5	1	293	327
7	5	1	609	562
3	5	0	-323	328
4	5	0	266	281
6	5	0	-401	438
1	6	13	204	238
-1	6	13	-242	238
-2	6	13	210	250
-4	6	13	177	175
-6	6	13	-281	264
-10	6	12	218	171
-9	6	12	340	332
-5	6	12	241	273
-4	6	12	661	655
-3	6	12	187	198
-2	6	12	-166	153
1	6	12	477	461
2	6	12	311	340
4	6	12	-160	171
6	6	12	214	210
7	6	12	194	177
3	6	11	289	288
-2	6	11	317	329
-3	6	11	-124	154
-4	6	11	-325	300
-5	6	11	-197	178
-7	6	11	216	229
-8	6	10	410	367
-7	6	10	318	295
-5	6	10	-323	301
-3	6	10	627	597
-2	6	10	642	629
0	6	10	-302	331
2	6	10	362	365
3	6	10	916	907
5	6	10	-230	225
8	6	10	170	169
5	6	9	201	176

H	K	L	FC	FO
-1	4	12	-440	466
-3	4	12	336	371
-4	4	12	469	469
-5	4	12	518	531
-6	4	12	-334	309
-7	4	12	-369	324
-8	4	12	241	244
-9	4	12	326	312
-10	4	12	250	226
-10	4	11	-190	196
-5	4	11	-387	396
-4	4	11	-148	165
-3	4	11	188	209
0	4	11	-174	211
1	4	11	-270	317
4	4	11	126	150
6	4	11	-122	149
8	4	10	210	229
7	4	10	159	174
6	4	10	-169	156
3	4	10	438	439
2	4	10	607	606
1	4	10	-214	233
0	4	10	-135	157
-1	4	10	230	234
-2	4	10	380	411
-3	4	10	772	828
-5	4	10	-332	354
-7	4	10	188	204
-8	4	10	535	487
-10	4	10	-207	212
-8	4	9	-257	207
-6	4	9	167	197
-4	4	9	283	329
-3	4	9	-500	520
-1	4	9	498	531
1	4	9	340	333
2	4	9	-222	237
3	4	9	-272	273
10	4	8	149	135
5	4	8	395	349
4	4	8	713	695
3	4	8	147	157
2	4	8	-344	356
1	4	8	-435	455
0	4	8	315	317
-1	4	8	956	948
-3	4	8	-406	437
-4	4	8	-163	164
-5	4	8	149	200
2	6	9	-235	213
0	6	9	260	263
-3	6	9	-191	162
-4	6	9	-168	167
-5	6	9	286	268
-11	6	8	210	166
-9	6	8	-224	191
-7	6	8	480	484
-6	6	8	452	424
-5	6	8	329	360
-4	6	8	-238	243
-3	6	8	-344	328
-2	6	8	447	489
-1	6	8	722	747
0	6	8	260	261
2	6	8	-276	308
3	6	8	184	192
4	6	8	534	580
5	6	8	253	262
9	6	8	146	157
6	6	7	173	177
5	6	7	159	180
4	6	7	-340	362
3	6	7	-255	272
2	6	7	145	159
0	6	7	302	372
-1	6	7	-176	170
-2	6	7	-593	597
-3	6	7	296	314
-5	6	7	250	269
-7	6	7	-397	337
-8	6	7	148	167
-10	6	6	296	245
-9	6	6	188	179
-7	6	6	-213	190
-5	6	6	670	643
-4	6	6	530	519
-3	6	6	272	313
-2	6	6	-461	499
-1	6	6	-173	188
0	6	6	1013	974
1	6	6	543	575
2	6	6	182	193
3	6	6	-209	212
4	6	6	-211	206
5	6	6	396	376
6	6	6	410	424
7	6	5	185	189
8	6	5	-242	203
9	6	5	-197	199

H	K	L	FC	FO
-6	4	8	785	772
-7	4	8	384	409
-11	4	8	273	220
-12	4	8	184	174
-9	4	7	157	148
-4	4	7	402	457
-3	4	7	181	203
-2	4	7	-372	374
-1	4	7	-459	498
0	4	7	-175	202
1	4	7	337	353
4	4	7	-133	184
6	4	7	192	170
6	4	6	423	418
5	4	6	332	362
3	4	6	-488	516
2	4	6	-166	218
1	4	6	925	920
0	4	6	853	859
-1	4	6	146	197
-2	4	6	-544	584
-3	4	6	-267	275
-4	4	6	780	794
-5	4	6	688	678
-6	4	6	131	159
-7	4	6	-227	207
-8	4	6	-199	191
-9	4	6	236	226
-10	4	6	320	312
-8	4	5	211	159
-6	4	5	-294	248
-4	4	5	-388	361
-3	4	5	136	144
-2	4	5	471	490
-1	4	5	-176	194
0	4	5	-210	222
3	4	5	181	191
4	4	5	137	146
8	4	4	317	296
7	4	4	384	383
5	4	4	-473	441
4	4	4	-182	165
3	4	4	366	379
2	4	4	837	852
1	4	4	594	617
0	4	4	-619	635
-1	4	4	-286	307
-2	4	4	629	638
-3	4	4	1026	958
-4	4	4	766	746
5	6	5	199	194
3	6	5	123	154
2	6	5	705	733
0	6	5	-280	302
-1	6	5	292	303
-2	6	5	-434	438
-3	6	5	320	345
-5	6	5	-553	520
-6	6	5	-150	150
-9	6	4	280	270
-8	6	4	447	396
-6	6	4	-226	205
-5	6	4	-147	167
-4	6	4	449	503
-3	6	4	1109	1037
-2	6	4	529	539
-1	6	4	-473	532
1	6	4	434	452
2	6	4	833	838
3	6	4	349	398
4	6	4	-176	181
5	6	4	-190	173
7	6	4	390	391
8	6	4	226	266
6	6	3	-127	142
4	6	3	664	687
2	6	3	-558	603
1	6	3	-195	203
-1	6	3	618	642
-2	6	3	270	269
-3	6	3	-485	477
-5	6	3	-135	126
-8	6	3	-202	165
-8	6	2	106	145
-7	6	2	526	546
-6	6	2	449	450
-5	6	2	-225	193
-4	6	2	-162	143
-3	6	2	-90	109
-2	6	2	731	754
-1	6	2	983	941
0	6	2	-190	229
2	6	2	113	137
3	6	2	504	539
4	6	2	733	722
5	6	2	201	309
6	6	2	-256	237
8	6	2	199	197
9	6	2	267	235
6	6	1	378	341

H	K	L	FC	FO
-5	4	4	-308	266
-6	4	4	-309	272
-7	4	4	238	236
-8	4	4	282	288
-9	4	4	276	237
-9	4	3	-194	154
-5	4	3	400	417
-4	4	3	-221	209
-3	4	3	-144	157
-2	4	3	288	304
-1	4	3	182	208
0	4	3	701	668
1	4	3	-489	492
2	4	3	-117	124
4	4	3	-160	165
5	4	3	151	144
6	4	3	-146	143
7	4	3	-181	189
9	4	2	355	353
8	4	2	263	251
7	4	2	-252	221
6	4	2	-149	136
5	4	2	117	146
4	4	2	873	867
3	4	2	1177	1097
2	4	2	-352	374
1	4	2	-482	518
0	4	2	-386	409
-1	4	2	289	343
-2	4	2	1558	1502
-3	4	2	-200	196
-4	4	2	-909	857
-6	4	2	390	411
-7	4	2	696	644
-8	4	2	170	170
-12	4	2	186	161
-7	4	1	-291	244
-5	4	1	176	172
-4	4	1	-85	134
-3	4	1	174	190
-2	4	1	-435	435
1	4	1	-605	611
4	4	1	-263	270
5	4	1	351	337
1	4	0	272	303
2	4	0	-148	179
3	4	0	-339	331
4	4	0	-124	117
5	4	0	945	893
6	4	0	495	489
5	6	1	224	254
3	6	1	-291	335
2	6	1	-516	540
1	6	1	477	503
-2	6	1	-371	382
-3	6	1	-574	550
-4	6	1	236	223
-5	6	1	340	301
-8	6	1	-213	184
1	6	0	619	578
2	6	0	-363	370
3	6	0	-243	253
4	6	0	281	279
5	6	0	630	607
6	6	0	497	484
8	6	0	-202	176
10	6	0	211	192
3	7	13	441	486
1	7	13	-161	189
-2	7	13	606	639
-3	7	13	392	427
-4	7	13	-191	205
-7	7	13	350	324
-8	7	13	332	316
-7	7	12	-151	174
-6	7	12	195	192
-5	7	12	171	195
-3	7	12	-116	153
0	7	12	320	304
5	7	11	325	338
4	7	11	215	236
2	7	11	-168	213
1	7	11	-207	210
0	7	11	589	605
-1	7	11	462	487
-2	7	11	174	170
-4	7	11	-411	416
-5	7	11	435	440
-6	7	11	529	505
-7	7	11	182	207
-11	7	11	265	189
-9	7	10	211	184
-5	7	10	179	174
-4	7	10	266	224
-2	7	10	-119	129
-1	7	10	-320	313
0	7	10	-210	193
1	7	10	225	209
4	7	10	-169	171
7	7	9	189	195

H	K	L	FC	F
7	4	0	-135	130
8	4	0	-137	129
10	4	0	249	214
11	4	0	197	156
-2	5	14	202	223
-4	5	14	-306	260
-8	5	13	270	210
-7	5	13	414	404
-6	5	13	250	240
-5	5	13	-232	255
-3	5	13	479	507
-2	5	13	587	607
-1	5	13	408	472
0	5	13	-244	266
2	5	13	302	302
3	5	13	292	290
4	5	13	182	213
3	5	12	-173	226
-1	5	12	215	224
-7	5	11	244	211
-6	5	11	482	445
-5	5	11	486	443
-3	5	11	-325	352
-2	5	11	343	365
-1	5	11	786	822
0	5	11	415	410
2	5	11	-267	221
4	5	11	400	419
5	5	11	222	254
3	5	10	-234	267
2	5	10	257	319
0	5	10	-225	258
-2	5	10	-359	395
-3	5	10	259	264
-4	5	10	372	349
-10	5	9	336	333
-5	5	9	518	486
-4	5	9	834	779
0	5	9	666	684
1	5	9	869	920
2	5	9	214	244
6	5	9	403	416
5	5	8	-184	219
0	5	8	-260	319
-1	5	8	-265	290
-2	5	8	379	406
-6	5	8	-214	224
-4	5	7	436	391
-3	5	7	971	948
-2	5	7	884	911
5	7	9	201	208
4	7	9	-197	202
3	7	9	-205	218
2	7	9	487	514
1	7	9	432	448
0	7	9	374	380
-2	7	9	-440	424
-3	7	9	346	361
-4	7	9	601	619
-5	7	9	322	352
-6	7	9	150	141
-7	7	9	-288	251
-9	7	9	312	303
-10	7	9	188	190
-7	7	8	212	163
-5	7	8	-152	180
-3	7	8	139	151
-2	7	8	296	311
0	7	8	-297	314
1	7	8	-351	364
3	7	8	307	323
7	7	7	263	244
5	7	7	-217	214
3	7	7	370	412
2	7	7	591	607
1	7	7	192	207
0	7	7	-572	610
-2	7	7	603	630
-3	7	7	746	743
-4	7	7	388	407
-5	7	7	-513	494
-7	7	7	255	213
-8	7	7	383	358
-9	7	7	282	223
-8	7	6	-116	162
-6	7	6	306	294
-5	7	6	158	137
-4	7	6	-173	145
-1	7	6	546	566
[illegible]	7	6	494	571
1	7	6	-329	358
[illegible]	7	6	-350	391
6	7	6	-131	148
[illegible]	7	5	213	207
5	7	5	130	161
4	7	5	599	607
[illegible]	7	5	189	210
[illegible]	7	5	-193	218
-1	7	5	937	906
[illegible]	7	5	505	507

H	K	L	FC	FO	H	K	L	FC	FO	H	K	L	FC	FO	H	K	L	FC	FO	H	K	L	FC	FO	H	K	L	FC	FO
-3	7	5	-314	322	4	7	0	274	298	-7	8	8	294	292	3	8	4	465	501	-6	9	12	161	165	1	9	5	-432	492
1	7	0	-428	420	7	7	0	-187	157	-6	8	8	532	474	6	8	4	134	145	-5	9	12	270	252	0	9	5	277	296
-6	7	5	482	469	9	7	0	160	157	-5	8	8	232	225	7	8	4	311	325	-3	9	12	-301	294	-1	9	5	491	495
-7	7	5	518	460	4	8	13	-195	198	-4	8	8	-228	206	8	8	4	173	176	-2	9	12	-156	170	-2	9	5	309	322
-12	7	5	197	169	2	8	13	198	197	-2	8	8	451	479	7	8	3	-206	194	-1	9	12	185	208	-3	9	5	133	156
-5	7	4	182	172	-1	8	13	-334	334	-1	8	8	741	758	4	8	3	102	125	0	9	12	367	382	-4	9	5	-460	433
-4	7	4	516	506	-3	8	13	374	366	0	8	8	409	452	3	8	3	232	262	0	9	11	195	200	-6	9	5	432	429
-3	7	4	-321	325	-4	8	13	114	147	3	8	8	127	166	2	8	3	-434	440	-1	9	11	332	330	-7	9	5	136	152
-2	7	4	-541	521	-7	8	13	-261	223	4	8	8	350	384	1	8	3	-239	233	-3	9	11	-199	205	-7	9	4	-174	181
-1	7	4	-151	157	-8	8	13	161	170	5	8	8	228	248	0	8	3	459	486	-6	9	11	351	319	-5	9	4	151	152
1	7	4	494	513	-9	8	12	255	230	6	8	7	214	206	-2	8	3	252	236	-6	9	10	-182	175	-4	9	4	382	378
3	7	4	-375	444	-5	8	12	275	251	4	8	7	-180	182	-3	8	3	-134	152	-4	9	10	369	385	-2	9	4	-392	406
6	7	4	153	131	-4	8	12	487	465	1	8	7	366	407	-4	8	3	-477	443	-2	9	10	-187	179	-1	9	4	-282	276
6	7	3	524	502	-3	8	12	245	242	0	8	7	-167	182	-5	8	3	238	230	-1	9	10	-306	316	1	9	4	346	375
5	7	3	308	312	-1	8	12	-169	171	-1	8	7	-408	437	-6	8	3	204	193	1	9	10	215	232	3	9	4	-306	298
3	7	3	-167	190	0	8	12	219	239	-4	8	7	468	442	-9	8	3	-277	225	3	9	9	-127	156	4	9	4	-145	128
2	7	3	-151	175	1	8	12	482	465	-5	8	7	290	263	-8	8	2	126	166	1	9	9	529	521	5	9	3	394	369
1	7	3	850	871	2	8	12	232	232	-6	8	7	-309	286	-7	8	2	360	329	0	9	9	235	229	3	9	3	-444	468
0	7	3	737	772	6	8	12	169	160	-10	8	6	254	235	-6	8	2	371	376	-1	9	9	-238	256	1	9	3	175	194
-2	7	3	-252	245	6	8	11	-181	189	-9	8	6	214	181	-3	8	2	166	219	-4	9	9	419	406	0	9	3	467	477
-3	7	3	-141	146	4	8	11	197	183	-7	8	6	-160	151	-2	8	2	756	731	-5	9	9	434	415	-1	9	3	422	406
-4	7	3	564	521	2	8	11	214	222	-5	8	6	641	654	-1	8	2	760	737	-7	9	8	193	171	-2	9	3	-484	468
-5	7	3	742	671	1	8	11	-326	326	-4	8	6	465	459	0	8	2	319	367	-5	9	8	-317	280	-4	9	3	285	283
-8	7	2	195	175	0	8	11	-290	314	0	8	6	628	673	2	8	2	-107	122	-4	9	8	-333	310	-5	9	3	502	495
-6	7	2	-187	176	-1	8	11	337	327	1	8	6	683	735	3	8	2	592	600	-3	9	8	161	182	-6	9	3	320	300
-5	7	2	-289	250	-4	8	11	-260	225	2	8	6	334	401	4	8	2	506	558	-2	9	8	405	433	-6	9	2	-318	255
-3	7	2	484	472	-5	8	11	-470	418	3	8	6	-149	139	8	8	2	180	149	0	9	8	-275	266	-5	9	2	-323	313
-1	7	2	-427	427	-6	8	11	154	174	5	8	6	268	286	9	8	2	227	200	1	9	8	-261	265	-3	9	2	319	345
0	7	2	-266	275	-8	8	10	343	276	6	8	6	331	329	5	8	1	484	461	3	9	8	379	354	-2	9	2	342	347
2	7	2	274	278	-7	8	10	347	283	3	8	5	504	504	4	8	1	-207	183	4	9	7	-159	149	-1	9	2	-339	301
3	7	2	408	363	-5	8	10	-220	207	2	8	5	217	240	3	8	1	-452	459	3	9	7	437	432	0	9	2	-312	309
4	7	2	-95	119	-4	8	10	132	137	1	8	5	-135	158	2	8	1	185	201	2	9	7	413	415	2	9	2	373	384
5	7	2	-266	248	-3	8	10	606	578	0	8	5	-235	246	-2	8	1	-701	678	1	9	7	145	124	3	9	2	332	339
10	7	2	-157	142	-2	8	10	560	558	-2	8	5	420	441	-3	8	1	191	198	0	9	7	-127	166	4	9	2	-145	162
8	7	1	218	193	-1	8	10	142	143	-3	8	5	182	177	-4	8	1	142	161	-1	9	7	-185	214	5	9	2	-264	267
7	7	1	288	278	0	8	10	-306	294	-4	8	5	-207	239	-5	8	1	214	188	-2	9	7	467	434	5	9	1	-234	215
6	7	1	312	299	2	8	10	365	360	-5	8	5	-435	411	-7	8	1	-292	237	-3	9	7	369	371	2	9	1	769	779
4	7	1	-313	282	3	8	10	369	377	-6	8	5	-324	290	1	8	0	683	691	-4	9	7	-182	156	1	9	1	325	348
3	7	1	388	425	7	8	10	115	135	-7	8	5	216	226	2	8	0	-139	140	-6	9	6	385	349	-2	9	1	-123	153
2	7	1	499	512	8	8	10	169	164	-8	8	5	199	171	3	8	0	-131	148	-5	9	6	111	155	-3	9	1	560	556
1	7	1	447	481	8	8	9	-115	135	-9	8	4	275	246	4	8	0	374	351	-4	9	6	-299	307	-4	9	1	622	617
-2	7	1	430	430	4	8	9	209	196	-8	8	4	370	348	5	8	0	512	476	-3	9	6	-199	228	-5	9	1	-155	136
-3	7	1	735	684	3	8	9	-190	181	-7	8	4	173	166	6	8	0	278	284	-1	9	6	506	517	-6	9	1	-168	174
-4	7	1	323	346	2	8	9	-207	279	-6	8	4	-171	202	10	8	0	197	159	0	9	6	290	290	1	9	0	-337	338
-5	7	1	284	270	0	8	9	162	155	-4	8	4	532	534	11	8	0	143	131	1	9	6	-239	244	2	9	0	-229	235
-6	7	1	-406	380	-1	8	9	[illegible]72	449	-3	8	4	688	682	-1	9	13	230	234	2	9	6	-199	212	4	9	0	201	178
-8	7	1	403	323	-3	8	9	-517	519	-2	8	4	416	450	-1	9	13	230	229	4	9	6	156	151	6	9	0	-210	205
-9	7	1	200	166	-5	8	9	140	159	-1	8	4	-105	107	-2	9	13	190	207	5	9	5	242	225	-1	10	13	-226	230
2	7	0	-521	521	-6	8	9	340	322	1	8	4	262	285	-3	9	13	214	200	4	9	5	303	317	-4	10	13	313	311
3	7	0	-172	189	-8	8	9	-358	305	2	8	4	781	829	-5	9	13	-280	263	1	9	5	444	441	-5	10	12	209	202
-4	10	12	347	340	1	10	5	-113	122	1	10	0	392	409	-4	11	6	-243	269	2	11	1	424	405	-6	12	7	-200	186
-3	10	12	250	245	0	10	5	-580	597	4	10	0	137	137	-3	11	6	-285	290	1	11	1	299	313	-5	12	6	315	296
0	10	12	211	245	-2	10	5	195	202	5	10	0	384	375	-1	11	6	325	317	-1	11	1	-211	180	-4	12	6	255	241
1	10	11	-268	196	-3	10	5	359	354	6	10	0	256	239	0	11	6	148	137	-2	11	1	277	260	-3	12	6	142	114
-2	10	11	291	285	-5	10	5	-433	419	-2	11	13	284	300	1	11	6	-131	160	-3	11	1	408	417	-2	12	6	-163	172
-4	10	11	-242	219	-7	10	4	155	134	-3	11	13	246	259	2	11	6	-302	297	-4	11	1	159	151	0	12	6	321	333
-3	10	10	404	379	-4	10	4	377	417	-5	11	12	208	226	4	11	6	264	248	1	11	0	-600	590	1	12	6	156	177
-2	10	10	258	246	-3	10	4	319	351	-3	11	12	-168	148	4	11	5	400	392	2	11	0	-110	113	3	12	5	277	252
2	10	10	274	291	-2	10	4	309	308	-2	11	12	-208	199	3	11	5	179	178	3	11	0	163	175	2	12	5	144	151
2	10	9	-298	317	-1	10	4	-103	99	-1	11	12	141	165	-1	11	5	593	565	4	11	0	327	340	0	12	5	-348	355
0	10	9	366	366	0	10	4	-132	142	0	11	12	257	257	-2	11	5	411	410	5	11	0	195	173	-1	12	5	-194	195
-1	10	9	216	716	1	10	4	283	335	0	11	11	344	350	-3	11	5	-161	142	-1	12	13	-250	260	-2	12	5	326	331
-3	10	9	-250	239	2	10	4	520	559	-1	11	11	267	257	-6	11	5	266	239	-3	12	13	249	266	-3	12	5	228	256
-4	10	9	-177	194	3	10	4	431	456	0	11	11	344	366	-7	11	5	298	266	-4	12	13	160	165	-5	12	5	-233	210
-5	10	9	299	292	5	10	4	-129	147	-1	11	11	267	277	-5	11	4	337	308	-4	12	12	361	349	-7	12	5	149	147
-6	10	8	309	359	4	10	3	310	301	-5	11	11	246	240	-4	11	4	191	185	1	12	11	-280	283	-3	12	4	394	403
-5	10	8	158	177	2	10	3	-377	359	-6	11	11	242	257	-2	11	4	-330	307	0	12	11	-224	227	-2	12	4	180	205
-3	10	8	78	178	1	10	3	-174	209	-4	11	10	402	370	-1	11	4	-323	286	-1	12	11	163	173	1	12	4	97	110
-2	10	8	256	294	0	10	3	-162	151	-3	11	10	178	192	0	11	4	265	314	-3	12	11	189	186	2	12	4	302	298
-1	10	8	564	598	-1	10	3	685	605	-2	11	10	-235	244	1	11	4	311	341	-5	12	11	-293	276	3	12	4	198	202
0	10	8	297	315	-2	10	3	335	303	1	11	10	220	252	3	11	4	-294	297	-3	12	10	151	169	4	12	3	158	167
4	10	7	-337	351	-3	10	3	-325	324	2	11	9	197	208	4	11	4	-270	294	-2	12	10	291	305	2	12	3	-401	424
3	10	7	-179	208	-6	10	3	274	226	1	11	9	231	275	5	11	4	126	159	2	12	9	-247	269	1	12	3	-286	309
2	10	7	206	706	-7	10	3	230	205	0	11	9	289	314	5	11	3	188	185	0	12	9	233	239	0	12	3	205	206
0	10	7	252	285	-6	10	2	225	192	-2	11	9	-213	242	1	11	3	318	351	-1	12	9	278	274	-1	12	3	379	372
-1	10	7	-393	372	-3	10	2	201	198	-3	11	9	213	202	0	11	3	403	435	-3	12	9	-279	283	-2	12	3	249	243
-2	10	7	-428	430	-2	10	2	748	736	-4	11	9	365	403	-4	11	3	240	243	-6	12	9	173	142	-3	12	3	-219	195
-3	10	7	273	263	-1	10	2	530	522	-5	11	9	272	263	-5	11	3	434	428	-6	12	8	156	145	-4	12	3	-317	316
-4	10	7	141	124	0	10	2	146	164	-5	11	8	-351	355	-6	11	3	137	131	-5	12	8	197	192	-6	12	3	252	291
-5	10	7	163	135	1	10	2	-231	238	-4	11	8	-149	159	-6	11	2	-313	292	-3	12	8	-150	190	-6	12	2	267	250
-7	10	7	-239	188	3	10	2	560	561	-2	11	8	304	314	-5	11	2	-171	136	-2	12	8	221	239	-2	12	2	191	191
-6	10	6	153	177	4	10	2	374	381	0	11	8	-307	291	-3	11	2	347	325	-1	12	8	265	256	-1	12	2	494	417
-5	10	6	414	392	6	10	1	381	356	3	11	8	291	281	-2	11	2	287	265	0	12	8	257	287	2	12	2	196	199
-4	10	6	345	332	4	10	1	-206	190	3	11	7	210	209	-1	11	2	-333	328	2	12	8	-132	175	4	12	2	243	272
-1	10	6	245	276	3	10	1	-282	276	2	11	7	339	342	0	11	2	-228	243	4	12	7	-204	198	6	12	1	154	161
0	10	6	408	433	2	10	1	-185	210	0	11	7	-157	172	2	11	2	479	492	3	12	7	-173	196	5	12	1	211	230
1	10	6	451	493	1	10	1	452	460	-2	11	7	208	232	3	11	2	381	358	1	12	7	382	362	4	12	1	-183	220
3	10	6	-176	148	-2	10	1	-390	373	-3	11	7	337	359	4	11	2	-203	185	-1	12	7	-413	386	3	12	1	-312	319
5	10	5	-217	216	-3	10	1	-261	235	-4	11	7	193	208	5	11	2	-230	223	-2	12	7	-233	215	1	12	1	130	143
3	10	5	154	141	-4	10	1	202	203	-5	11	7	-163	146	6	11	1	166	153	-4	12	7	337	314	-2	12	1	-496	459
2	10	5	421	437	-5	10	1	357	346	-6	11	6	217	207	3	11	1	330	324	-5	12	7	164	151	-5	12	1	300	300
1	12	0	192	178	4	12	0	207	180	5	12	0	192	180	6	12	0	209	221										

N° 6

$Cu_2 Zr F_8 .12 H_2O$

(F_o et F_c multipliés par 10)

H	K	L	FC	FE	H	K	L	FC	FO	H	K	L	FC	FO	H	K	L	FC	FO	H	K	L	FC	FO	H	K	L	FC	FC
-12	0	18	-640	667	6	0	6	-878	819	-1	1	13	-641	608	1	1	6	379	428	-9	1	3	3101	2971	8	2	3	-821	[redacted]
-10	0	16	903	858	2	0	6	-1585	1652	3	1	13	-661	651	-3	1	6	-797	767	-3	1	3	3053	2856	18	2	2	591	537
-12	0	16	915	890	0	0	6	-2415	2202	5	1	13	-693	686	-5	1	6	-727	710	-1	1	3	417	390	16	2	2	698	679
-10	0	16	379	442	-6	0	6	-3410	3324	-5	1	12	-293	349	-7	1	6	-617	607	1	1	3	362	343	12	2	2	1217	1305
-6	0	16	684	748	-8	0	6	-710	676	-7	1	13	-347	387	-11	1	6	-443	443	3	1	3	1631	1962	8	2	2	682	735
-4	0	16	677	730	-10	0	6	-562	566	-9	1	13	-1461	1584	-21	1	5	-781	735	5	1	3	673	664	6	2	2	2539	2258
2	0	14	-524	523	-12	0	6	-2046	2603	-13	1	13	-427	441	-17	1	5	-863	882	7	1	3	-556	556	4	2	2	-403	451
0	0	14	-830	836	-14	0	6	-512	506	-15	1	13	-945	936	-15	1	5	-904	819	9	1	3	1469	1555	2	2	2	527	518
-4	0	14	-785	798	-18	0	6	-1020	1056	-21	1	13	-795	751	-13	1	5	441	419	11	1	3	690	665	0	2	2	3403	3291
-6	0	14	-1000	1103	-20	0	6	-563	579	-21	1	11	676	636	-11	1	5	-461	521	13	1	3	-301	362	-2	2	2	241	227
-10	0	14	-549	637	-20	0	4	617	626	-15	1	11	1322	1426	-9	1	5	-3055	2841	15	1	3	712	697	-4	2	2	212	239
-12	0	14	-1430	1519	-18	0	4	1187	1275	-9	1	11	1974	2049	-21	1	17	-730	665	17	1	3	469	476	-6	2	2	[redacted]	
-14	0	14	-398	469	-12	0	4	2080	2232	-7	1	11	540	549	-15	1	17	-912	920	7	1	2	-324	343	-8	2	2	610	604
-16	0	14	-443	435	-10	0	4	-848	710	-3	1	11	1168	1260	-9	1	17	-618	580	5	1	2	-438	475	-12	2	2	1789	1748
-18	0	14	-915	949	-8	0	4	539	614	-1	1	11	665	691	-7	1	17	-521	510	3	1	2	294	353	-14	2	2	579	587
-18	0	12	973	1064	-6	0	4	2880	2629	3	1	11	721	722	-3	1	17	-521	486	-5	1	2	482	519	-18	2	2	955	957
-16	0	12	508	492	-4	0	4	-643	568	5	1	11	705	736	-21	1	15	843	812	-7	1	2	499	512	-20	2	2	924	671
-14	0	12	377	435	-2	0	4	-701	795	9	1	11	526	501	-15	1	15	1037	1016	-11	1	2	357	352	-10	2	1	-377	412
-12	0	12	1387	1432	0	0	4	-613	627	-1	1	10	-269	306	-13	1	15	487	440	-21	1	1	-666	688	-8	2	1	-1324	1330
-10	0	12	280	331	2	0	4	1015	1124	-5	1	10	357	351	-9	1	15	675	681	-17	1	1	-620	582	-6	2	1	-331	269
-6	0	12	1474	1607	6	0	4	1869	1956	-7	1	10	435	494	-7	1	15	480	480	-15	1	1	-1374	1390	-4	2	1	631	605
-4	0	12	451	405	10	0	4	-615	592	-21	1	9	-884	873	-3	1	15	925	952	-11	1	1	-837	860	6	2	1	-868	825
0	0	12	689	739	12	0	4	1352	1467	-15	1	9	-1957	1963	-1	1	15	457	405	-9	1	1	-2304	2312	10	2	1	422	480
2	0	12	550	592	14	0	4	547	566	-9	1	9	-1345	1440	3	1	15	582	598	-5	1	1	-277	270	16	2	1	-326	356
6	0	12	623	581	18	0	2	-477	490	-7	1	9	-884	930	-5	1	5	588	654	-3	1	1	-3771	3559	20	2	0	-694	682
8	0	10	-597	664	14	0	2	-836	859	-5	1	9	-458	433	-3	1	5	-2507	2461	3	1	1	-2363	2260	18	2	0	-751	718
6	0	10	-1031	1100	12	0	2	-1483	1578	-3	1	9	-1449	1551	-1	1	5	-281	261	7	1	1	197	250	14	2	0	-628	640
2	0	10	-535	615	8	0	2	-731	710	-1	1	9	-497	525	1	1	5	-357	389	9	1	1	-2017	2047	12	2	0	-1351	1430
0	0	10	-1078	1016	6	0	2	-3195	3124	1	1	9	455	445	3	1	5	-2667	2607	11	1	0	-520	488	8	2	0	-775	758
-2	0	10	645	608	4	0	2	429	455	3	1	9	-1274	1383	5	1	5	-999	1053	15	1	1	-974	1017	6	2	0	-2684	2419
-4	0	10	-481	490	0	0	2	-3077	3705	5	1	9	-588	629	7	1	5	335	294	17	1	1	-590	606	2	2	0	-492	501
-6	0	10	-1891	1935	-2	0	2	-325	366	9	1	9	-777	809	9	1	5	-1006	1096	11	1	0	-520	587	-12	2	18	737	761
-12	0	10	-787	762	-4	0	2	443	336	11	1	9	-488	523	11	1	5	-781	795	9	1	0	237	236	-4	2	16	-988	960
-18	0	10	-1250	1339	-6	0	2	-1159	1213	5	1	8	301	345	15	1	5	-664	624	5	1	0	2458	2445	-6	2	16	-792	823
-20	0	8	353	337	-8	0	2	-722	767	1	1	8	316	340	17	1	5	-438	420	-2	2	6	280	286	-10	2	16	-428	445
-18	0	8	1197	1216	-12	0	2	-1144	1125	-5	1	8	811	805	7	1	4	211	268	-4	2	6	-274	348	-12	2	16	-918	923
-14	0	8	523	521	-14	0	2	-341	464	-21	1	7	1052	985	5	1	4	-919	1066	-6	2	6	-2401	2348	-18	2	16	-759	796
-12	0	8	1445	1367	-18	0	2	-1172	1252	-17	1	7	583	516	3	1	4	-490	542	-8	2	6	-477	464	2	2	16	566	523
-10	0	8	401	465	-20	0	2	-497	529	-15	1	7	1602	1617	1	1	4	-733	736	-12	2	6	-1922	1998	0	2	14	727	769
-8	0	8	257	329	2	0	0	879	902	-11	1	7	696	709	-1	1	4	156	212	-14	2	6	-570	586	-4	2	14	583	655
-6	0	8	2494	2350	4	0	0	-901	886	-9	1	7	1534	1599	-3	1	4	633	731	-18	2	6	-1087	1141	-6	2	14	1051	1130
-4	0	8	963	917	6	0	0	2062	2072	-7	1	7	683	698	-5	1	4	-1861	1885	-20	2	6	-566	686	-10	2	14	632	660
0	0	8	2720	2741	8	0	0	1284	1375	-3	1	7	2280	2399	-7	1	4	-453	377	-16	2	3	-287	382	-12	2	14	1005	1126
2	0	8	890	955	10	0	0	939	969	-1	1	7	446	409	-9	1	4	-960	967	-8	2	3	-253	263	-16	2	14	313	332
6	0	8	1076	1107	12	0	0	1230	1293	1	1	7	-376	432	-11	1	4	510	580	-6	2	3	-1261	1254	-18	2	14	969	970
8	0	8	810	831	14	0	0	930	976	3	1	7	2329	2426	-23	1	3	437	458	-4	2	3	1277	1265	-8	2	13	-280	314
12	0	8	496	411	16	0	0	-341	297	5	1	7	720	779	-21	1	3	540	493	0	2	3	-368	320	6	2	12	-627	626
14	0	6	-492	435	18	0	0	750	736	9	1	7	921	976	-17	1	3	614	655	[illegible]	2	3	-1067	1135	2	2	12	-603	605
12	0	6	-876	903	20	0	0	576	496	11	1	7	701	793	-15	1	3	1148	1233	[illegible]	2	3	273	284	0	2	12	-983	1047
8	0	6	-605	601	-3	1	13	-1266	1349	15	1	7	908	926	-13	1	3	-356	430	6	2	3	307	303	-4	2	12	-662	715
-8	2	12	-1244	1330	-14	2	6	-478	[illegible]	-7	3	11	-561	604	-11	3	5	416	487	-11	3	1	444	448	2	4	0	-336	402
-10	2	12	-372	475	-18	2	6	1104	1144	-3	3	11	-1437	1501	-9	3	5	1398	1409	-9	3	1	2332	2307	12	4	8	658	691
-12	2	12	-1305	1475	-20	2	6	490	454	-1	3	11	-690	678	-5	3	5	242	399	-7	3	1	-367	414	8	4	8	555	591
-18	2	12	-1049	1062	-14	2	5	-421	406	3	3	11	-1056	1114	-3	3	5	3238	2939	-5	3	1	769	701	6	4	8	1000	1007
-16	2	11	-241	292	-10	2	5	746	776	5	3	11	-581	578	-1	3	5	801	806	-3	3	1	1909	1869	2	4	8	962	621
-14	2	11	289	288	-8	2	5	1196	1184	9	3	11	-543	567	1	3	5	-618	664	3	3	1	3188	2971	0	4	8	912	1001
-6	2	11	-249	269	-6	2	5	412	328	1	3	10	318	311	3	3	5	1652	1830	5	3	1	974	1126	-6	4	8	1639	1698
-4	2	11	314	279	-4	2	5	-1925	1820	-3	3	10	-396	361	5	3	5	519	495	7	3	1	-752	718	-12	4	8	1793	1859
8	2	10	613	616	-2	2	5	-608	560	-5	3	10	-336	432	9	3	5	1264	1345	9	3	1	1672	1752	-18	4	8	1021	1064
6	2	10	887	934	0	2	5	552	652	-7	3	10	-287	315	11	3	5	644	682	11	3	1	535	559	-20	4	8	488	473
2	2	10	643	682	2	2	5	425	456	-23	3	9	467	429	15	3	5	599	542	15	3	1	994	1004	-24	4	8	604	580
0	2	10	1314	1373	14	2	4	-652	627	-21	3	9	847	848	17	3	5	580	527	17	3	1	519	488	14	4	6	-598	570
-4	2	10	643	710	12	2	4	-1083	1112	-17	3	9	366	354	7	3	4	-349	332	-12	4	10	-665	718	12	4	6	-671	628
-6	2	10	1582	1649	8	2	4	-609	631	-15	3	9	1060	1022	5	3	4	585	609	-16	4	10	-377	381	8	4	6	-802	847
-12	2	10	1551	1639	6	2	4	-1709	1708	-11	3	9	297	308	3	3	4	768	766	-18	4	10	-686	690	6	4	6	-1723	1786
-14	2	10	281	337	4	2	4	272	349	-9	3	9	2336	2273	1	3	4	758	774	0	4	16	501	498	0	4	6	-1822	1892
-18	2	10	1088	1125	2	2	4	-780	765	-5	3	9	-229	313	-3	3	4	-643	667	-6	4	16	799	816	-4	4	6	-435	522
-20	2	10	390	412	0	2	4	-2715	2615	-3	3	9	1596	1729	-5	3	4	1353	1419	-10	4	16	474	494	-6	4	6	-1638	1715
-20	2	9	-310	384	11	3	0	385	411	-1	3	9	726	816	-7	3	4	439	458	-12	4	16	838	881	-10	4	6	300	324
-10	2	8	-635	642	7	3	0	-292	324	3	3	9	1200	1263	-9	3	4	428	413	-16	4	16	428	439	-12	4	6	-1164	1332
-4	2	8	868	1087	5	3	0	-2095	2158	5	3	9	783	831	-13	3	4	-195	263	-18	4	16	695	763	-14	4	6	-378	393
6	2	8	309	327	3	3	0	-218	264	9	3	9	666	629	-23	3	3	-645	609	2	4	14	-559	602	-18	4	6	-1092	1102
12	2	8	-581	566	-21	3	17	620	644	11	3	9	600	567	-21	3	3	-779	732	0	4	14	-622	618	-20	4	6	-383	356
8	2	8	-738	780	-15	3	17	708	670	3	3	8	-258	272	-17	3	3	-624	662	-6	4	14	-948	998	-24	4	6	-558	535
6	2	8	-1081	1174	-13	3	17	405	417	1	3	8	-330	392	-15	3	3	-1387	1429	-12	4	14	-809	820	-2	4	5	300	303
2	2	8	-759	748	-9	3	17	849	914	-5	3	8	-722	751	-11	3	3	-827	842	-18	4	14	-903	892	0	4	5	-353	416
0	2	8	-1677	1746	-7	3	17	438	483	-17	3	8	369	408	-9	3	3	-1872	1927	-20	4	14	-348	401	2	4	5	621	606
-4	2	8	-429	529	-3	3	17	591	578	-23	3	7	-452	379	-7	3	3	-615	579	6	4	12	604	599	14	4	4	671	680
-6	2	8	-2367	2203	-21	3	15	-755	864	-21	3	7	-745	700	-5	3	3	-398	382	2	4	12	650	671	12	4	4	685	683
-12	2	8	-1620	1697	-15	3	15	-792	805	-17	3	7	-355	406	-3	3	3	-2940	2595	0	4	12	1153	1234	8	4	4	1094	1148
-14	2	8	-249	276	-13	3	15	-362	345	-15	3	7	-1229	1279	-1	3	3	-416	318	-4	4	12	725	703	6	4	4	1695	1713
-18	2	8	-1073	1102	-9	3	15	-1120	1146	-9	3	7	-2371	2330	3	3	3	-3289	3160	-6	4	12	1120	1227	2	4	4	498	493
-20	2	8	-431	454	-7	3	15	-474	440	-3	3	7	-1997	2165	5	3	3	-553	666	-10	4	12	461	488	0	4	4	4434	4290
-20	2	7	265	302	-3	3	15	-676	714	-1	3	7	-617	713	9	3	3	-1359	1450	-12	4	12	1195	1340	-2	4	4	461	466
-12	2	7	450	505	-1	3	15	-525	485	3	3	7	-1044	1092	11	3	3	-808	863	-16	4	12	1043	1047	-4	4	4	892	867
-6	2	7	497	472	3	3	15	-442	398	5	3	7	-790	849	15	3	3	-845	874	-24	4	12	555	565	-6	4	4	2405	2311
-4	2	7	-452	473	-21	3	13	850	781	9	3	7	-926	960	17	3	3	-632	637	-10	4	11	-302	308	-10	4	4	361	377
-2	2	7	581	598	-15	3	13	1204	1220	11	3	7	-532	471	11	3	2	218	289	8	4	10	-582	521	-12	4	4	1550	1603
2	2	7	377	475	-13	3	13	269	303	15	3	7	-488	478	7	3	2	361	401	6	4	10	-611	581	-14	4	4	969	1034
8	2	7	537	573	-9	3	13	913	952	1	3	6	-595	616	5	3	2	695	798	2	4	10	-742	760	-18	4	4	836	824
14	2	6	557	552	-7	3	13	601	650	-1	3	6	282	252	3	3	2	-338	356	0	4	10	-1439	1509	-4	4	3	-782	640
12	2	6	810	756	-3	3	13	946	1010	-3	3	6	914	883	1	3	2	551	569	-2	4	10	-329	285	-2	4	3	-953	994
8	2	6	703	701	-1	3	13	557	569	-5	3	6	716	824	-3	3	2	-117	208	-4	4	10	-655	751	0	4	3	375	347
6	2	6	1230	1280	3	3	13	678	660	-9	3	6	-781	787	-5	3	2	-376	459	-8	4	10	-1435	1506	6	4	3	-210	278
2	2	6	886	1021	5	3	13	654	607	-11	3	6	800	863	-7	3	2	-261	358	-10	4	10	-759	785	10	4	2	-722	681
0	2	6	2095	2106	-21	3	11	-896	903	-13	3	6	298	311	-11	3	2	-651	718	-12	4	10	-1973	2036	14	4	2	-556	578
-2	2	6	-267	245	-17	3	11	-384	312	-23	3	5	418	372	-21	3	1	968	958	-14	4	10	-389	427	12	4	2	-971	1068
-6	2	6	2931	2852	-15	3	11	-1374	1380	-21	3	5	786	695	-17	3	1	576	564	-18	4	10	-950	976	8	4	2	-673	698
-8	2	6	394	489	-13	3	11	-337	412	-17	3	5	942	914	-15	3	1	959	1008	-20	4	10	-378	336	6	4	2	-1369	1474
-12	2	6	1756	1819	-9	3	11	-1184	1289	-15	3	5	1685	1738	-13	3	1	-296	384	-24	4	10	-692	643	2	4	2	-892	973

H	K	L	FC	FO	H	K	L	FC	FO	H	K	L	FC	FO	H	K	L	FC	FO	H	K	L	FC	FO	H	K	L	FC	FO
0	4	2	-2476	2153	-5	5	10	-348	346	-9	5	4	316	270	-18	6	14	717	678	-10	6	5	-424	521	-21	7	15	-542	510
-4	4	2	-370	420	-7	5	10	-316	335	-11	5	4	-329	296	6	6	12	-516	465	-8	6	5	-595	590	-15	7	15	-865	899
-6	4	2	-3469	3114	-23	5	9	-417	359	-23	5	3	462	366	2	6	12	-587	532	-4	6	5	684	724	-13	7	15	-253	315
-8	4	2	-397	392	-21	5	9	-806	753	-23	5	3	462	419	0	6	12	-843	808	2	6	5	-302	315	-9	7	15	-720	705
-12	4	2	-1921	1948	-17	5	9	-375	376	-17	5	3	481	439	-4	6	12	-387	412	14	6	4	-504	486	-7	7	15	-464	473
-14	4	2	-803	830	-15	5	9	-766	790	-15	5	3	1240	1240	-6	6	12	-1181	1235	12	6	4	-633	589	-3	7	15	-637	617
-18	4	2	-667	624	-11	5	9	-371	339	-11	5	3	771	821	-10	6	12	-444	405	8	6	4	-898	949	-1	7	15	-497	450
-20	4	2	-557	581	-3	5	9	-1746	1803	-9	5	3	1382	1490	-12	6	12	-1116	1078	6	6	4	-1548	1648	-21	7	13	679	631
-14	4	1	290	362	-5	5	9	435	481	-7	5	3	-198	202	-18	6	12	-749	783	2	6	4	-409	407	-15	7	13	873	815
-4	4	1	618	668	-3	5	9	-1940	1968	-5	5	3	472	482	-24	6	12	558	562	0	6	4	-1992	1901	-9	7	13	1110	1127
2	4	1	-1107	1189	-1	5	9	-757	785	-3	5	3	2584	2402	8	6	10	492	513	-2	6	4	-413	396	-7	7	13	441	435
6	4	1	201	309	3	5	9	-1004	1114	-1	5	3	349	383	6	6	10	575	555	-4	6	4	-297	295	-3	7	13	727	672
20	4	0	488	479	5	5	9	-719	737	1	5	3	-292	352	2	6	10	669	659	-6	6	4	-2394	2211	-1	7	13	911	458
18	4	0	756	747	9	5	9	-590	569	3	5	3	2237	2275	0	6	10	1043	1121	-12	6	4	-1225	1325	3	7	13	568	527
14	4	0	434	453	11	5	9	-583	556	5	5	3	746	748	-4	6	10	418	465	-14	6	4	-449	462	5	7	13	423	373
12	4	0	1500	1613	-9	5	8	-339	351	9	5	3	1450	1533	-6	6	10	1470	1498	-18	6	4	-710	682	-5	7	12	-280	275
10	4	0	-836	819	-11	5	8	371	435	5	5	0	-874	854	-8	6	10	317	308	-20	6	4	-395	402	-21	7	11	-769	777
8	4	0	209	254	-23	5	7	413	409	11	5	3	710	680	-10	6	10	405	419	-16	6	3	264	270	-15	7	11	-825	765
6	4	0	2600	2424	-21	5	7	556	498	15	5	3	811	746	-12	6	10	1246	1336	-8	6	3	372	429	-9	7	11	-1175	1179
-21	5	17	-563	510	-15	5	7	1254	1240	17	5	3	577	543	-18	6	10	962	1026	-6	6	3	405	460	-7	7	11	-333	313
-15	5	17	-603	600	-9	5	7	2153	2165	1	5	2	-342	397	-24	6	10	531	526	2	6	3	620	661	-3	7	11	-906	892
-9	5	17	-744	687	-3	5	7	1795	1774	-5	5	2	-470	418	-4	6	9	-514	485	8	6	3	409	417	-1	7	11	-646	390
-7	5	17	-370	384	-1	5	7	800	845	-7	5	2	-371	389	12	6	8	-562	540	18	6	2	630	583	3	7	11	-670	637
-3	5	17	-604	613	3	5	7	929	1039	-21	5	1	-508	405	8	6	8	-470	407	14	6	2	506	437	5	7	11	-508	473
-21	5	15	567	578	5	5	7	672	766	-17	5	1	-581	594	6	6	8	-888	912	12	6	2	994	969	9	7	11	-428	343
-15	5	15	869	858	9	5	7	820	768	-15	5	1	-852	895	2	6	8	-537	583	8	6	2	680	667	-5	7	10	410	461
-9	5	15	1107	1159	11	5	7	421	399	-21	5	1	-908	849	0	6	8	-1390	1507	6	6	2	1192	1248	-11	7	10	329	351
-7	5	15	517	517	15	5	7	438	371	-11	5	1	-429	450	-4	6	8	-620	630	2	6	2	469	549	-21	7	9	703	613
-3	5	15	553	533	-1	5	6	-336	416	-9	5	1	-1420	1460	-6	6	8	-1118	1160	0	6	2	1083	1034	-17	7	9	356	343
-1	5	15	583	609	-5	5	6	345	307	-5	5	1	-476	495	-10	6	8	-282	323	-2	6	2	80	127	-15	7	9	1059	988
3	5	15	429	379	-7	5	6	213	242	-3	5	1	-2714	2640	-12	6	8	-1555	1608	-6	6	2	2868	2724	-9	7	9	969	1097
-21	5	13	-812	739	-23	5	5	-454	439	3	5	1	-2675	2701	-14	6	8	-529	484	-8	6	2	360	339	-7	7	9	419	423
-15	5	13	-1161	1127	-21	5	5	-712	639	5	5	1	-912	991	-16	6	8	-104[illegible]	994	-12	6	2	1275	1377	-3	7	9	1672	1543
-9	5	13	-1010	1008	-15	5	5	-1672	1642	9	5	1	-1402	1475	-20	6	8	-399	360	-14	6	2	649	645	-1	7	9	576	556
-7	5	13	-621	625	-13	5	5	-335	340	11	5	1	-428	436	-24	6	8	-556	492	-18	6	2	656	619	3	7	9	876	907
-3	5	13	-619	610	-11	5	5	-389	347	15	5	1	-911	902	-12	6	7	-294	272	-20	6	2	464	409	5	7	9	519	466
-1	5	13	-512	432	-9	5	5	-1651	1696	17	5	1	-587	569	-6	6	7	-320	338	-8	6	1	444	513	9	7	9	589	563
3	5	13	-657	606	-5	5	5	-660	696	11	5	0	344	352	2	6	7	-208	251	-6	6	1	399	396	11	7	9	437	455
5	5	13	-360	362	-3	5	5	-1950	1920	9	5	0	-273	340	14	6	6	542	498	-4	6	1	-514	553	-17	7	8	-364	411
-21	5	11	1024	943	-1	5	5	-709	751	-12	6	18	522	449	12	6	6	808	574	6	6	1	395	401	-23	7	7	-368	362
-15	5	11	987	945	1	5	5	372	319	-4	6	16	-424	407	8	6	6	695	724	10	6	1	-432	421	-21	7	7	-653	608
-21	5	11	1024	923	3	5	5	-1349	1428	-6	6	16	-619	590	6	6	6	1445	1540	20	6	0	-498	531	-17	7	7	-439	480
-11	5	11	453	460	5	5	5	-513	526	-10	6	16	-401	417	2	6	6	344	344	18	6	0	-691	685	-15	7	7	-1160	1129
-9	5	11	1006	1040	9	5	5	-1244	1256	-12	6	16	-683	715	0	6	6	1824	1794	14	6	0	-657	649	-13	7	7	-277	273
-7	5	11	347	389	11	5	5	-546	495	-18	6	16	-788	748	-4	6	6	638	567	12	6	0	-1378	1401	-11	7	7	-387	350
-3	5	11	1349	1416	19	5	5	-594	501	2	6	14	470	476	-6	6	6	1143	1217	8	6	0	-367	397	-9	7	7	-1444	1522
-1	5	11	546	508	17	5	5	-511	443	8	6	14	661	658	-12	6	6	1594	1594	6	6	0	-1729	1698	-7	7	7	-483	484
3	5	11	951	970	5	5	4	642	680	-4	6	14	438	456	-14	6	6	473	470	2	6	0	-149	199	-3	7	7	-1685	1652
5	5	11	495	487	1	5	4	419	383	-6	6	14	761	784	-18	6	6	896	814	-15	7	17	614	607	-1	7	7	-631	671
9	5	11	517	492	-9	5	4	938	984	-12	6	14	987	989	-20	6	6	428	377	-3	7	17	460	434	1	7	7	-1274	1357
5	7	7	-514	506	3	7	1	1854	1930	6	8	0	1463	1444	-4	8	6	-372	385	-1	9	7	317	284	0	10	14	447	414
9	7	7	-730	667	5	7	1	338	301	2	8	0	501	436	-6	8	6	-1629	1641	3	9	7	1067	1057	-4	10	14	465	377
11	7	7	-567	593	7	7	1	542	559	-12	8	18	-539	546	-8	8	6	-228	248	5	9	7	512	496	-6	10	14	687	706
1	7	6	580	581	9	7	1	1356	1383	-4	8	16	482	454	-10	8	6	-492	502	9	9	7	654	647	-12	10	14	630	580
-3	7	6	-509	473	11	7	1	577	560	-6	8	16	555	560	-12	8	6	-1329	1339	11	9	7	569	495	-18	10	14	626	601
-5	7	6	-255	302	15	7	1	739	687	-12	8	16	613	590	-14	8	6	-439	418	1	9	6	-239	222	6	10	12	-410	370
-7	7	6	216	251	17	7	1	578	527	-18	8	16	842	589	-18	8	6	-773	706	-3	9	6	197	206	2	10	12	-361	336
-11	7	6	-429	403	11	7	0	-193	267	0	8	14	-625	588	-20	8	6	-474	495	-5	9	6	-370	379	0	10	12	-567	628
-21	7	5	611	610	5	7	0	536	560	-4	8	14	-507	535	-14	8	5	273	288	-7	9	6	-226	240	-4	10	12	-462	473
-15	7	5	1001	982	3	7	0	273	265	-6	8	14	-766	755	-15	9	17	-590	609	-21	9	5	-530	431	-6	10	12	-679	693
-11	7	5	357	362	7	8	5	-382	465	-10	8	14	-490	447	-9	9	17	-518	465	-17	9	5	-454	446	-12	10	12	-750	805
-9	7	5	1947	1874	14	8	4	450	423	-12	8	14	-836	810	-7	9	17	-349	329	-15	9	5	-676	694	-14	10	12	-344	317
-5	7	5	320	237	12	8	4	766	720	-18	8	14	-671	667	-21	9	15	609	627	-11	9	5	-323	328	-18	10	12	-718	644
-3	7	5	1314	1302	8	8	4	423	390	6	8	12	432	375	-15	9	15	603	522	-9	9	5	-1226	1295	8	10	10	423	368
-1	7	5	252	297	6	8	4	1086	1169	2	8	12	467	454	-13	9	15	374	316	-3	9	5	-1546	1618	6	10	10	606	570
3	7	5	1476	1460	2	8	4	408	435	0	8	12	640	639	-9	9	15	535	456	-1	9	5	-282	272	2	10	10	397	376
5	7	5	717	767	0	8	4	995	1111	-6	8	12	930	947	-3	9	15	607	603	3	9	5	-1247	1366	0	10	10	761	758
7	7	5	-384	371	-6	8	4	1515	1582	-10	8	12	377	314	-21	9	13	-549	457	5	9	5	-615	557	-4	10	10	436	413
9	7	5	879	849	-8	8	4	309	220	-12	8	12	954	953	-15	9	13	-672	680	9	9	5	-666	614	-6	10	10	781	777
11	7	5	561	586	-12	8	4	1123	1226	-18	8	12	707	710	-9	9	13	-753	736	11	9	5	-531	549	-12	10	10	848	870
15	7	5	543	548	-18	8	4	779	726	8	8	10	-452	424	-7	9	13	-320	323	15	9	5	-465	402	-14	10	10	242	284
3	7	4	-383	421	-20	8	4	442	431	6	8	10	-700	637	-3	9	13	-862	875	-1	9	4	281	270	-18	10	10	634	549
1	7	4	-637	647	-8	8	3	-200	204	2	8	10	-535	517	-1	9	13	-463	445	-9	9	4	-233	255	-20	10	10	296	284
-1	7	4	-307	323	-4	8	3	287	283	0	8	10	-743	766	5	9	13	-447	417	-11	9	4	253	371	12	10	8	-356	317
-3	7	4	330	341	-2	8	3	411	462	-4	8	10	-387	315	-21	9	11	450	376	-21	9	3	389	334	8	10	8	-506	488
-5	7	4	-549	604	2	8	3	-234	274	-6	8	10	-1075	1104	-15	9	11	939	907	-17	9	3	435	369	6	10	8	-661	645
-7	7	4	-446	401	4	8	3	-223	215	-12	8	10	-890	870	-9	9	11	1035	1070	-15	9	3	834	811	2	10	8	-534	476
-21	7	3	-539	467	10	8	3	-279	263	-18	8	10	-821	788	-7	9	11	475	413	-13	9	3	-174	273	0	10	8	-892	860
-17	7	3	-390	346	14	8	2	-493	483	-8	8	9	294	369	-3	9	11	737	696	-11	9	3	331	322	-6	10	8	-1297	1335
-15	7	3	-997	945	12	8	2	-896	802	2	8	9	397	403	-1	9	11	492	470	-9	9	3	1372	1427	-12	10	8	-796	797
-11	7	3	-376	419	8	8	2	-576	564	12	8	8	420	422	3	9	11	586	557	-7	9	3	322	223	-18	10	8	-599	549
-9	7	3	-1424	1464	6	8	2	-1591	1592	8	8	8	538	484	5	9	11	476	390	-5	9	3	264	227	-8	10	7	279	323
-7	7	3	365	360	4	8	2	154	219	6	8	8	823	757	-21	9	9	-583	591	-3	9	3	1319	1366	2	10	7	216	242
-5	7	3	-371	305	2	8	2	-235	207	2	8	8	592	562	-17	9	9	-292	294	-1	9	3	377	343	12	10	6	514	490
-3	7	3	-1798	1830	-2	8	2	-333	310	0	8	8	1329	1347	-15	9	9	-1074	949	3	9	3	1362	1402	8	10	6	395	401
-1	7	3	-332	351	-6	8	2	-1243	1338	-4	8	8	680	619	-9	9	9	-1061	1085	5	9	3	444	463	6	10	6	579	561
1	7	3	448	455	-8	8	2	-430	404	-6	8	8	1348	1372	-7	9	9	-493	461	9	9	3	793	770	2	10	6	595	584
3	7	3	-1274	1309	-12	8	2	-983	1060	-12	8	8	1109	1095	-3	9	9	-735	711	11	9	3	410	358	0	10	6	958	1022
5	7	3	-757	731	-14	8	2	-426	349	-14	8	8	482	414	-1	9	9	-388	304	15	9	3	483	459	-6	10	6	1511	1602
9	7	3	-1227	1267	-18	8	2	-705	692	-18	8	8	825	777	3	9	9	-808	815	-1	9	2	-320	262	-12	10	6	884	897
11	7	3	-438	359	-20	8	2	-338	321	-10	8	7	-260	223	5	9	9	-434	409	-11	9	2	-276	269	-18	10	6	679	666
15	7	3	-611	602	-4	8	1	-151	158	-8	8	7	-205	236	9	9	9	-521	472	-12	10	18	493	525	-4	10	5	-340	305
5	7	2	-297	272	2	8	1	893	962	-4	8	7	-290	228	11	9	9	-361	312	-6	10	16	-517	440	14	10	4	-454	386
-5	7	2	395	426	4	8	1	294	256	-2	8	7	-236	280	-21	9	7	699	659	-12	10	16	-591	485	12	10	4	-739	750
-11	7	2	545	600	6	8	1	-229	198	14	8	6	-468	412	-17	9	7	396	311	-6	10	14	687	600	6	10	4	-814	783
-21	7	1	508	475	10	8	1	240	260	12	8	6	-602	605	-15	9	7	833	814	-12	10	14	630	492	2	10	4	-455	449
-17	7	1	580	518	18	8	0	565	499	8	8	6	-495	439	-11	9	7	367	376	-12	10	18	493	446	0	10	4	-1165	1297
-15	7	1	961	899	14	8	0	612	629	6	8	6	-792	736	-9	9	7	1093	1111	-6	10	16	-517	508	-4	10	4	-238	211
-11	7	1	682	631	12	8	0	1000	960	2	8	6	-655	674	-7	9	7	258	266	-12	10	16	-591	546	-6	10	4	-970	1031
-9	7	1	1089	1171	8	8	0	630	633	0	8	6	-1490	1546	-3	9	7	1256	1353	-18	10	16	-433	375	-8	10	4	-346	307
-12	10	4	-1066	1082	-10	10	3	296	250	12	10	2	714	727	0	10	2	1439	1474	-12	10	2	963	901	-6	10	1	-185	266
-14	10	4	-425	353	-2	10	3	158	146	8	10	2	454	350	-2	10	2	273	225	-14	10	2	321	274	2	10	1	-182	214
-18	10	4	-718	698	16	10	2	353	313	6	10	2	1317	1409	-6	10	2	760	766	-18	10	2	622	561	4	10	1	-333	336
-20	10	4	-402	313	14	10	2	491	449	2	10	2	352	248	-8	10	2	383	406	-8	10	1	-174	240	8	10	1	-229	253
18	10	0	-453	415	14	10	0	-354	306	12	10	0	-670	641	8	10	0	-546	587	6	10	0	-1251	1395					

N° 7

$Cu_3 Zr_2 F_{14} \cdot 16 H_2O$

(F_o et F_c multipliés par 10)

H	K	L	FC	FC
12	0	10	320	362
12	0	8	716	746
12	0	6	740	780
12	0	4	382	418
12	0	2	477	492
12	0	0	1040	1045
12	0	-2	750	835
12	0	-8	319	342
11	0	-14	347	369
11	0	-12	441	417
11	0	-10	247	277
11	0	-8	397	357
11	0	-6	841	829
11	0	-4	835	880
11	0	-2	551	610
11	0	0	661	657
11	0	2	995	1037
11	0	4	741	841
10	0	12	-424	418
10	0	10	-226	285
10	0	4	-672	722
10	0	0	526	552
10	0	-2	608	504
10	0	-6	263	295
10	0	-8	1095	1060
10	0	-10	789	756
10	0	-12	265	288
10	0	-16	472	475
10	0	-18	336	304
9	0	-16	258	270
9	0	-14	474	483
9	0	-12	292	290
9	0	-10	251	299
9	0	-6	365	361
9	0	-2	-428	503
9	0	0	-861	896
9	0	6	-561	567
9	0	8	-499	587
8	0	18	311	292
8	0	16	575	566
8	0	14	496	474
8	0	10	343	304
8	0	8	866	907
8	0	6	322	340
8	0	0	835	790
8	0	-2	364	419
8	0	-4	-436	429
8	0	-6	-804	851
8	0	-12	-401	395
8	0	-16	203	266
1	1	-13	-760	772
1	1	-11	-706	744
1	1	-9	-323	342
1	1	-6	266	300
1	1	-5	-269	336
1	1	-4	-333	350
1	1	-3	-976	928
1	1	-2	-866	839
1	1	2	643	610
1	1	4	-507	478
1	1	5	972	918
1	1	6	-402	424
1	1	7	934	933
1	1	8	-316	284
1	1	9	672	650
1	1	10	337	337
0	1	15	-267	416
0	1	10	-470	465
0	1	9	-831	963
0	1	6	371	417
0	1	5	1360	1308
0	1	4	361	383
0	1	3	1058	1026
12	2	8	452	322
12	2	6	581	563
12	2	4	594	508
12	2	2	530	533
12	2	1	401	445
12	2	0	620	591
12	2	-2	373	387
12	2	-3	-421	434
12	2	-4	421	441
12	2	-7	267	295
12	2	-8	242	272
12	2	-11	-270	292
11	2	-12	320	318
11	2	-10	507	518
11	2	-8	471	532
11	2	-7	-235	273
11	2	-6	810	837
11	2	-4	768	826
11	2	-3	284	303
11	2	-2	845	914
11	2	-1	250	267
11	2	0	758	851
11	2	1	-308	334
11	2	2	774	811
11	2	4	362	354
11	2	5	539	472
11	2	6	310	316

H	K	L	FC	FO
7	0	-16	-343	353
7	0	-10	-444	447
7	0	-8	-836	868
7	0	-4	264	297
7	0	0	-237	295
7	0	2	807	854
7	0	4	956	1029
7	0	6	1186	1262
7	0	8	529	518
7	0	10	845	906
7	0	12	792	870
7	0	14	384	361
7	0	16	227	226
6	0	10	429	503
6	0	8	1238	1244
6	0	6	1285	1293
6	0	4	635	725
6	0	2	581	639
6	0	-2	1242	1281
6	0	-4	211	276
6	0	-6	730	765
6	0	-8	945	914
6	0	-10	730	698
6	0	-12	156	147
5	0	-14	382	431
5	0	-12	848	877
5	0	-10	416	447
5	0	-8	646	619
5	0	-6	1803	1761
5	0	-4	1906	1851
5	0	-2	1682	1558
5	0	0	768	788
5	0	2	974	1074
5	0	4	1020	1111
5	0	8	-464	488
5	0	16	-406	466
4	0	12	-640	652
4	0	10	-379	375
4	0	8	233	274
4	0	6	-285	377
4	0	4	-542	621
4	0	2	712	753
4	0	0	956	963
4	0	-2	982	919
4	0	-6	566	580
4	0	-8	1672	1470
4	0	-10	883	872
4	0	-14	487	501
4	0	-16	647	667
4	0	-18	460	417
10	2	9	378	325
10	2	5	-461	467
10	2	1	376	428
10	2	-4	470	520
10	2	-6	431	473
10	2	-7	444	474
10	2	-8	517	585
10	2	-10	463	497
10	2	-12	374	373
10	2	-14	315	344
9	2	-14	350	399
9	2	-12	322	297
9	2	-11	351	352
9	2	-4	-207	268
9	2	-3	775	811
9	2	-2	-326	394
9	2	0	-581	597
9	2	2	-213	268
9	2	4	-274	302
8	2	10	383	347
8	2	7	-299	307
8	2	5	-501	518
8	2	3	425	474
8	2	2	-245	265
8	2	1	631	673
8	2	0	-290	302
8	2	-1	-405	375
8	2	-2	-211	277
8	2	-3	-616	651
8	2	-4	-424	459
8	2	-5	241	252
8	2	-6	-471	521
8	2	-7	345	326
8	2	-8	-346	358
8	2	-10	-264	303
7	2	-14	-294	282
7	2	-11	253	293
7	2	-7	-390	443
7	2	-3	499	547
7	2	-2	466	475
7	2	-1	-254	271
7	2	0	427	472
7	2	1	-649	681
7	2	2	329	384
7	2	3	-243	244
7	2	4	877	882
7	2	5	459	448
7	2	6	791	731
7	2	7	295	309
7	2	8	773	760

H	K	L	FC	FO
3	0	-20	328	354
3	0	-14	606	674
3	0	-12	343	296
3	0	-8	-546	512
3	0	-6	-373	411
3	0	-4	292	298
3	0	-2	-766	869
3	0	0	-1909	1851
3	0	2	720	658
3	0	4	1305	1218
3	0	6	-485	595
3	0	8	-533	566
3	0	20	337	393
2	0	18	493	516
2	0	16	703	740
2	0	14	666	620
2	0	12	340	356
2	0	10	1048	1045
2	0	8	1851	1642
2	0	6	424	410
2	0	4	-574	598
2	0	0	437	558
2	0	-2	-231	285
2	0	-4	-694	728
2	0	-6	-691	761
2	0	-8	620	642
2	0	-12	-601	682
2	0	-14	-239	368
1	0	-16	-463	391
1	0	-8	-519	574
1	0	-6	902	869
1	0	-4	1094	872
1	0	-2	680	702
1	0	2	1547	1519
1	0	4	591	480
1	0	6	1468	1343
1	0	8	433	497
1	0	10	691	771
1	0	12	975	1061
1	0	14	352	389
0	0	10	630	656
0	0	8	1421	1309
0	0	6	1421	1295
0	0	4	967	925
12	1	5	482	415
12	1	3	672	710
12	1	1	294	319
12	1	-1	290	279
12	1	-5	326	363
12	1	-15	-207	373
7	2	9	-380	332
7	2	10	688	671
7	2	12	587	572
6	2	11	459	430
6	2	10	359	319
6	2	9	345	301
6	2	8	565	598
6	2	6	1032	948
6	2	4	1084	1005
6	2	2	1340	1287
6	2	1	581	652
6	2	0	1611	1403
6	2	-1	-493	525
6	2	-2	1094	1086
6	2	-3	-812	834
6	2	-4	883	901
6	2	-5	536	601
6	2	-6	470	504
6	2	-7	496	568
6	2	-8	419	472
6	2	-9	-257	251
6	2	-11	-463	470
0	3	2	-225	196
5	2	-14	408	387
5	2	-12	471	543
5	2	-10	784	790
5	2	-8	524	533
5	2	-7	-394	402
5	2	-6	1259	1176
5	2	-4	1221	1115
5	2	-3	522	505
5	2	-2	1322	1239
5	2	-1	833	847
5	2	0	1139	1066
5	2	1	-429	459
5	2	2	1259	1144
5	2	3	-316	387
5	2	4	494	546
5	2	5	686	732
5	2	6	543	613
4	2	10	-469	483
4	2	9	463	498
4	2	8	-310	292
4	2	7	-620	664
4	2	6	-690	814
4	2	5	-788	851
4	2	4	-337	413
4	2	3	1177	1107
4	2	2	-905	949
4	2	1	1129	1090

H	K	L	FC	FO
11	1	-4	[illegible]	252
11	1	-3	366	401
11	1	-1	546	645
11	1	1	332	376
11	1	2	289	349
10	1	11	-355	318
10	1	9	-627	695
10	1	7	-665	593
10	1	5	-445	444
10	1	2	-412	506
10	1	1	-642	677
10	1	-1	-512	553
10	1	-2	213	263
10	1	-3	249	272
10	1	-5	579	609
10	1	-7	217	272
10	1	-11	345	356
10	1	-13	451	452
9	1	-8	253	275
9	1	-7	-403	415
9	1	-6	358	409
9	1	-5	-900	904
9	1	-3	-530	612
9	1	-1	-649	637
9	1	1	-783	766
9	1	2	382	445
9	1	3	-1000	1025
9	1	5	-783	812
9	1	6	-316	297
9	1	11	-505	398
8	1	11	374	333
8	1	10	-442	363
8	1	9	-246	285
8	1	7	-612	587
8	1	5	-367	331
8	1	1	-855	801
8	1	-1	-1199	1138
8	1	-2	387	387
8	1	-3	-675	693
8	1	-4	311	326
8	1	-5	-491	535
8	1	-6	-420	436
8	1	-7	-969	989
8	1	-9	-949	978
8	1	-10	309	309
8	1	-11	-499	544
7	1	-15	-466	534
7	1	-13	-706	742
7	1	-11	-619	675
7	1	-9	-354	376
4	2	0	-486	551
4	2	-2	-863	869
4	2	-3	-678	768
4	2	-4	558	625
4	2	-5	419	458
4	2	-6	397	417
4	2	-7	942	917
4	2	-8	862	894
4	2	-10	699	713
4	2	-11	-305	350
4	2	-12	687	657
4	2	-14	482	455
4	2	-15	259	291
4	2	-16	472	469
4	2	-18	326	352
4	2	-20	232	282
3	2	-18	266	292
3	2	-16	337	392
3	2	-14	402	485
3	2	-12	308	339
3	2	-11	429	434
3	2	-10	268	297
3	2	-9	533	535
3	2	-5	-259	321
3	2	-3	507	479
3	2	-2	533	625
3	2	0	-986	1001
3	2	2	526	610
3	2	4	-341	394
3	2	5	379	409
3	2	6	-321	339
3	2	7	375	384
3	2	8	-408	393
2	2	16	503	459
2	2	14	473	437
2	2	12	636	640
2	2	10	633	695
2	2	9	255	296
2	2	8	881	878
2	2	7	-786	804
2	2	6	222	329
2	2	5	-1188	1123
2	2	4	587	646
2	2	3	439	529
2	2	2	-385	909
2	2	1	618	618
2	2	-1	-882	869
2	2	-2	-188	167
2	2	-3	-1260	1185
2	2	-4	-233	306

H	K	L	FC	FO
7	1	-7	-312	339
7	1	-5	-685	729
7	1	-3	-710	779
7	1	-2	-509	544
7	1	-1	207	254
7	1	0	589	608
7	1	1	354	412
7	1	3	415	457
7	1	5	456	516
7	1	7	591	635
7	1	9	593	486
7	1	10	338	357
6	1	11	349	325
6	1	6	453	528
6	1	5	904	953
6	1	3	1133	1135
6	1	2	-839	862
6	1	1	437	515
6	1	0	-374	403
6	1	-2	526	572
6	1	-4	-331	335
6	1	-5	657	683
6	1	-6	-334	390
6	1	-9	-545	608
6	1	-10	264	334
6	1	-15	-328	401
6	1	-17	-414	438
5	1	-9	646	589
5	1	-7	743	716
5	1	-6	305	315
5	1	-5	521	555
5	1	-3	475	573
5	1	-1	1180	1130
5	1	0	566	606
5	1	1	556	585
5	1	2	305	391
5	1	3	-1048	976
5	1	5	-523	577
5	1	6	-359	350
5	1	9	-286	319
5	1	11	-669	617
5	1	13	-574	499
5	1	15	-361	340
5	1	17	-270	335
5	1	19	-365	358
4	1	17	-378	334
4	1	15	-668	375
4	1	13	-472	458
4	1	11	-526	598
4	1	10	-342	360
2	2	-5	599	628
2	2	-6	-665	733
2	2	-7	600	684
2	2	-8	-538	498
2	2	-10	-605	572
2	2	-11	-412	389
2	2	-12	-514	491
2	2	-15	316	336
1	2	-7	-451	481
1	2	-6	196	307
1	2	-5	-626	639
1	2	-3	1070	1004
1	2	-2	685	737
1	2	2	1253	1122
1	2	4	1908	1874
1	2	5	257	326
1	2	6	1680	1432
1	2	7	523	598
1	2	8	1023	979
1	2	9	-306	299
1	2	10	1016	1005
1	2	11	-431	395
1	2	12	612	658
1	2	14	444	443
0	2	12	274	389
0	2	11	425	470
0	2	10	391	442
0	2	9	309	305
0	2	8	619	641
0	2	6	910	907
0	2	5	-249	293
0	2	4	861	878
0	2	3	730	706
0	2	2	1448	1422
12	3	7	451	312
12	3	2	-314	278
12	3	1	294	291
12	3	-1	424	397
12	3	-11	-356	376
11	3	-5	493	508
11	3	-3	321	361
11	3	-2	-236	269
11	3	2	254	299
11	3	7	-325	296
10	3	13	-495	359
10	3	11	-583	457
10	3	9	-477	388
10	3	6	397	439
10	3	5	-785	761
10	3	4	411	486

H	K	L	FC	FO
4	1	9	-873	921
4	1	7	-998	1101
4	1	6	737	825
4	1	5	-578	632
4	1	2	-816	841
4	1	1	-1347	1136
4	1	-1	-701	674
4	1	-2	936	894
4	1	-3	607	650
4	1	-4	461	498
4	1	-5	436	457
4	1	-6	-445	518
4	1	-10	338	323
4	1	-11	477	481
4	1	-13	495	480
3	1	-11	-354	417
3	1	-7	-1081	1049
3	1	-6	673	652
3	1	-3	-1106	1032
3	1	-1	-1109	1088
3	1	0	-286	323
3	1	1	-1087	892
3	1	2	514	451
3	1	3	-1210	1069
3	1	4	352	402
3	1	5	-1653	1612
3	1	6	-288	331
3	1	7	-596	628
3	1	11	-657	660
3	1	13	-263	308
2	1	13	489	491
2	1	11	540	496
2	1	10	-451	455
2	1	7	-316	340
2	1	6	329	336
2	1	2	-946	916
2	1	-2	729	580
2	1	-4	589	597
2	1	-5	-516	565
2	1	-6	-911	849
2	1	-7	-1320	1185
2	1	-9	-1013	1032
2	1	-11	-468	529
2	1	-13	-329	356
2	1	-15	-365	337
2	1	-17	-346	337
1	1	-21	-283	335
1	1	-19	-377	390
1	1	-17	-318	372
1	1	-15	-553	609
10	3	3	-739	791
10	3	-2	666	746
10	3	-4	420	450
10	3	-9	440	426
9	3	-9	-381	395
9	3	-8	287	293
9	3	-7	-442	504
9	3	-6	284	332
9	3	-5	-480	536
9	3	-3	-888	946
9	3	-2	-363	378
9	3	-1	-1108	1116
9	3	1	-859	926
9	3	3	-550	574
9	3	5	-544	496
9	3	6	-626	380
9	3	7	-846	699
9	3	9	-467	378
8	3	15	273	280
8	3	6	273	308
8	3	5	-717	774
8	3	3	-939	944
8	3	1	-996	971
8	3	-1	-655	529
8	3	-2	392	447
8	3	-3	-1106	1137
8	3	-4	237	292
8	3	-6	-358	365
8	3	-5	-1467	1389
8	3	-7	-612	673
8	3	-9	-436	494
8	3	-10	389	389
8	3	-11	-540	596
8	3	-12	299	339
8	3	-13	-423	443
7	3	-17	-448	429
7	3	-15	-476	524
7	3	-13	-366	394
7	3	-11	-640	662
7	3	-9	-644	704
7	3	-7	-410	479
7	3	-4	-518	562
7	3	-2	-566	629
7	3	-1	-495	565
7	3	1	-319	325
7	3	4	-563	600
7	3	5	361	373
7	3	6	-556	571
7	3	11	419	392
6	3	7	513	553

H	K	L	FC	FC
6	3	6	548	623
6	3	2	-702	704
6	3	1	879	941
6	3	-1	1070	1093
6	3	-2	366	367
6	3	-5	-359	391
6	3	-6	-510	576
6	3	-11	-304	302
6	3	-13	-538	550
6	3	-14	-306	321
6	3	-15	-288	303
6	3	-19	-281	298
6	3	-21	-290	324
5	3	-11	275	292
5	3	-10	-277	286
5	3	-6	512	508
5	3	-5	651	727
5	3	-4	-284	283
5	3	-3	434	491
5	3	-1	-366	356
5	3	0	578	614
5	3	2	825	851
5	3	4	311	355
5	3	5	-262	337
5	3	7	-566	592
5	3	9	-551	580
5	3	10	346	400
5	3	11	-453	461
5	3	15	-553	470
5	3	17	-439	373
4	3	13	-686	671
4	3	11	-810	860
4	3	10	-300	362
4	3	9	-674	722
4	3	7	-310	350
4	3	6	818	853
4	3	5	-1585	1484
4	3	4	507	589
4	3	3	-1648	1439
4	3	2	-764	758
4	3	1	-562	806
4	3	-1	-1194	1113
4	3	-2	1090	1049
4	3	-3	-1037	1052
4	3	-4	561	606
4	3	-5	-407	421
4	3	-6	-319	311
4	3	-9	[illegible]	621
4	3	-10	318	341
4	3	-11	295	317
8	5	-6	320	330
8	5	-7	-653	688
8	5	-9	-411	456
8	5	-11	-536	550
8	5	-13	-488	464
8	5	-14	237	265
7	5	-17	-428	419
7	5	-15	-436	417
7	5	-11	-540	560
7	5	-9	-902	850
7	5	-7	-701	680
7	5	-6	-467	418
7	5	-5	-378	365
7	5	-3	-279	321
7	5	-2	199	242
7	5	-1	-577	632
7	5	0	-337	276
7	5	1	-623	595
7	5	2	-407	377
7	5	5	474	422
7	5	11	367	283
6	5	10	380	345
6	5	7	526	548
6	5	2	459	462
6	5	1	393	381
6	5	0	-402	416
6	5	-1	690	697
6	5	-2	-681	747
6	5	-4	-622	631
6	5	-5	-486	519
6	5	-10	-408	415
6	5	-12	-312	279
6	5	-13	-368	377
6	5	-15	-244	274
5	5	-5	973	950
5	5	-4	233	236
5	5	-3	595	648
5	5	-2	306	332
5	5	-1	-501	527
5	5	0	452	539
5	5	4	669	695
5	5	5	-256	286
5	5	6	444	454
5	5	7	-756	754
5	5	8	342	343
5	5	9	-726	725
5	5	15	-527	433
5	5	17	-452	319
4	5	13	-603	529
4	5	11	-819	809

H	K	L	FC	FO
4	3	-15	310	332
3	3	-14	335	302
3	3	-9	-677	748
3	3	-8	288	308
3	3	-7	-843	876
3	3	-6	462	532
3	3	-5	-423	497
3	3	-4	328	323
3	3	-3	-1340	1286
3	3	-2	-804	817
3	3	-1	-1690	1646
3	3	0	-452	519
3	3	1	-1670	1612
3	3	3	-1445	1336
3	3	4	-259	238
3	3	5	-929	963
3	3	6	-665	720
3	3	7	-1473	1403
3	3	9	-838	868
2	3	15	318	347
2	3	10	-465	468
2	3	9	313	363
2	3	6	388	416
2	3	5	-865	831
2	3	4	-477	455
2	3	3	-1028	1041
2	3	2	-420	438
2	3	1	-1044	979
2	3	0	-248	286
2	3	-1	347	341
2	3	-2	1325	1213
2	3	-3	-1304	1236
2	3	-4	381	404
2	3	-5	-1959	1923
2	3	-6	-452	494
2	3	-7	-502	528
2	3	-8	-189	281
2	3	-9	-862	908
2	3	-10	471	490
2	3	-11	-997	1080
2	3	-13	-738	716
2	3	-15	-307	335
1	3	-17	-517	572
1	3	-15	-594	613
1	3	-13	-355	392
1	3	-11	-717	801
1	3	-10	-455	465
1	3	-9	-825	824
1	3	-7	-839	890
1	3	-6	332	328
4	5	10	291	278
4	5	9	-623	629
4	5	7	-470	516
4	5	5	-1153	1104
4	5	4	-314	340
4	5	3	-1012	1040
4	5	2	699	768
4	5	-1	-376	396
4	5	-3	-755	783
4	5	-4	382	412
4	5	-5	-264	276
4	5	-6	704	729
4	5	-8	347	349
4	5	-9	399	432
4	5	-10	-262	308
4	5	-17	297	304
3	5	-11	-261	293
3	5	-10	526	547
3	5	-9	-924	889
3	5	-7	-933	941
3	5	-5	-574	583
3	5	-4	322	298
3	5	-3	-1206	1230
3	5	-2	259	315
3	5	1	-1665	1493
3	5	3	-588	668
3	5	5	-507	541
3	5	7	-1133	1090
3	5	8	-267	280
3	5	9	-842	842
3	5	10	-562	591
2	5	17	312	334
2	5	15	315	318
2	5	9	324	391
2	5	8	-327	381
2	5	6	-716	767
2	5	5	-736	803
2	5	3	-1389	1408
2	5	2	312	333
2	5	1	-1061	1103
2	5	0	265	269
2	5	-1	-508	588
2	5	-2	-901	953
2	5	-3	-1652	1499
2	5	-5	-1592	1486
2	5	-7	-910	948
2	5	-9	-564	608
2	5	-11	-830	827
2	5	-13	-612	590
1	5	-17	-516	487

H	K	L	FC	FO
1	3	-5	-1012	994
1	3	-4	-336	411
1	3	-3	-569	525
1	3	-2	-1125	1103
1	3	2	393	400
1	3	3	1023	967
1	3	5	1250	1142
1	3	6	-899	883
1	3	7	366	395
1	3	9	394	406
1	3	10	290	360
1	3	11	459	539
0	3	13	-422	496
0	3	9	278	315
0	3	6	836	872
0	3	5	-609	627
0	3	4	393	369
0	3	3	-630	712
12	4	6	464	371
12	4	4	817	749
12	4	2	721	734
12	4	-4	531	519
12	4	-6	415	410
11	4	-10	557	580
11	4	-8	524	513
11	4	-6	354	381
11	4	-4	521	465
11	4	-2	740	742
11	4	0	804	833
11	4	6	377	297
10	4	8	-565	481
10	4	6	-315	333
10	4	1	341	390
10	4	0	-351	374
10	4	-1	409	448
10	4	-4	891	925
10	4	-6	683	726
10	4	-10	272	292
10	4	-12	642	641
10	4	-14	445	414
9	4	-16	279	288
9	4	-11	262	287
9	4	-10	362	414
9	4	-4	-600	715
9	4	-3	263	298
9	4	2	-535	572
9	4	4	-650	691
8	4	12	614	492
8	4	10	442	390
8	4	5	-271	281
1	5	-15	-573	582
1	5	-11	-498	526
1	5	-9	-831	844
1	5	-7	-608	563
1	5	-6	-517	534
1	5	-5	-362	386
1	5	-4	-638	667
1	5	2	-886	872
1	5	3	291	336
1	5	4	-276	300
1	5	5	589	587
1	5	7	-314	315
1	5	11	357	371
0	5	19	-250	289
0	5	13	-454	491
0	5	11	-281	292
0	5	10	412	446
0	5	9	331	376
0	5	7	347	378
0	5	6	-341	335
0	5	5	-593	590
0	5	2	634	693
12	6	6	419	296
12	6	4	560	519
12	6	2	471	458
12	6	1	-424	435
12	6	0	533	506
12	6	-2	325	300
12	6	-4	357	334
12	6	-7	-419	370
11	6	-11	-380	333
11	6	-10	360	392
11	6	-8	400	369
11	6	-6	469	416
11	6	-4	435	420
11	6	-3	-257	291
11	6	-2	677	686
11	6	0	492	486
11	6	1	545	541
11	6	2	467	466
11	6	3	319	339
11	6	4	229	246
11	6	9	343	295
10	6	5	366	332
10	6	-1	262	244
10	6	-3	404	426
10	6	-4	501	487
10	6	-6	361	412
10	6	-7	-248	269
10	6	-8	368	393

H	K	L	FC	FO
8	4	4	675	700
8	4	0	-604	635
8	4	-1	-315	318
8	4	-2	-610	689
8	4	-6	-250	284
8	4	-8	-519	503
8	4	-10	-556	573
7	4	-14	-388	353
7	4	-12	-552	536
7	4	-4	-770	826
7	4	-2	462	470
7	4	-1	-261	284
7	4	0	358	362
7	4	1	-470	499
7	4	2	223	224
7	4	3	-505	561
7	4	6	703	704
7	4	8	803	731
7	4	10	650	656
6	4	12	543	501
6	4	9	224	272
6	4	6	465	489
6	4	5	299	334
6	4	4	1653	1454
6	4	3	380	405
6	4	2	1313	1228
6	4	0	369	393
6	4	-2	559	576
6	4	-4	1443	1391
6	4	-6	727	745
5	4	-16	374	454
5	4	-10	774	844
5	4	-8	891	889
5	4	-6	510	534
5	4	-5	-303	319
5	4	-4	728	754
5	4	-3	231	255
5	4	-2	825	838
5	4	0	1363	1227
5	4	1	260	285
5	4	2	658	688
5	4	3	178	208
5	4	4	-565	579
5	4	5	375	359
5	4	6	318	380
5	4	7	319	361
5	4	8	386	422
5	4	12	-482	469
4	4	10	-383	363
4	4	8	-656	678
10	6	-10	412	387
10	6	-12	395	384
10	6	-14	377	376
9	6	-16	257	270
9	6	-10	229	277
9	6	-7	635	633
9	6	-5	380	358
9	6	1	420	438
9	6	2	-366	420
9	6	4	-415	427
9	6	5	-265	284
8	6	12	344	279
8	6	9	-469	434
8	6	3	-441	469
1	6	-2	584	616
1	6	-3	-764	745
8	6	1	-723	713
8	6	0	-268	282
8	6	-2	-192	234
8	6	-4	-384	381
8	6	-7	-374	382
8	6	-8	-316	312
8	6	-10	-301	294
8	6	-11	335	343
7	6	-12	-314	298
7	6	-11	-364	345
7	6	-5	-368	393
7	6	-3	-494	533
7	6	-1	-306	329
7	6	0	635	619
7	6	2	572	626
7	6	4	599	549
7	6	5	-600	618
7	6	6	627	676
7	6	7	-398	428
7	6	8	645	623
7	6	10	516	432
7	6	12	436	303
6	6	10	437	377
6	6	8	345	351
6	6	7	521	489
6	6	6	702	706
6	6	5	539	532
6	6	4	859	843
6	6	2	780	752
6	6	1	-706	744
6	6	0	754	717
6	6	-2	378	348
6	6	-4	504	510
6	6	-5	-620	632

H	K	L	FC	FO
4	4	1	421	461
4	4	0	-850	875
4	4	-1	418	474
4	4	-2	-312	293
4	4	-4	1255	1207
4	4	-5	571	601
4	4	-6	783	827
4	4	-7	272	282
4	4	-10	659	689
4	4	-12	903	902
4	4	-14	539	501
3	4	-18	343	351
3	4	-11	312	388
3	4	-10	232	310
3	4	-9	260	289
3	4	-6	-592	612
3	4	-4	-1331	1262
3	4	-2	-375	455
3	4	0	229	228
3	4	2	-1061	1094
3	4	4	-1398	1360
3	4	6	-478	456
3	4	11	-276	326
2	4	14	568	512
2	4	12	865	849
2	4	10	643	660
2	4	9	-349	346
2	4	8	-347	366
2	4	7	-317	318
2	4	6	369	411
2	4	5	-679	693
2	4	4	1274	1237
2	4	2	-628	636
2	4	1	-185	264
2	4	0	-863	860
2	4	-1	-366	391
2	4	-3	-279	302
2	4	-4	256	259
2	4	-6	-401	470
2	4	-8	-826	802
2	4	-10	-703	718
1	4	-12	-557	483
1	4	-8	294	350
1	4	-4	-1360	1242
1	4	-3	266	327
1	4	-2	900	927
1	4	2	450	574
1	4	3	-675	773
1	4	4	846	895
1	4	5	338	364
6	6	-6	352	587
6	6	-7	-735	711
6	6	-8	298	359
6	6	-15	-381	369
5	6	-16	226	271
5	6	-14	281	302
5	6	-12	312	312
5	6	-11	-331	349
5	6	-10	648	711
5	6	-9	-252	302
5	6	-8	781	790
5	6	-6	999	945
5	6	-4	716	761
5	6	-3	-386	386
5	6	-2	1113	1121
5	6	-1	-224	286
5	6	0	803	801
5	6	1	780	771
5	6	2	546	562
5	6	3	403	453
5	6	8	261	273
5	6	9	400	378
4	6	11	-337	348
4	6	10	-378	430
4	6	9	-441	477
4	6	8	-214	255
4	6	7	519	542
4	6	6	-396	399
4	6	5	447	419
4	6	4	-337	330
4	6	3	-406	424
4	6	1	-320	397
4	6	-1	884	877
4	6	-3	1063	1031
4	6	-4	698	702
4	6	-5	517	532
4	6	-8	469	520
4	6	-9	391	359
4	6	-10	452	480
4	6	-11	435	433
4	6	-12	480	462
4	6	-14	392	392
4	6	-16	309	351
3	6	-16	313	318
3	6	-10	271	352
3	6	-13	213	276
3	6	-7	572	577
3	6	-6	-353	389
3	6	-5	[illegible]	479
3	6	-4	-690	712

H	K	L	FC	FC
1	4	6	894	929
1	4	8	971	970
1	4	10	715	815
1	4	16	440	460
0	4	12	564	629
0	4	9	368	339
0	4	7	323	324
0	4	6	752	801
0	4	5	390	449
0	4	3	334	399
0	4	2	1246	1147
12	5	7	415	349
12	5	1	277	295
12	5	-1	419	407
12	5	-2	-337	340
12	5	-4	-293	279
12	5	-13	-336	305
11	5	-5	428	417
11	5	3	261	271
11	5	4	329	345
10	5	13	-443	449
10	5	11	-571	459
10	5	9	-396	280
10	5	7	-337	299
10	5	5	-756	748
10	5	3	-711	817
10	5	2	519	551
10	5	1	-233	269
10	5	0	448	457
10	5	-9	484	484
10	5	-11	242	287
9	5	-10	317	366
9	5	-9	-340	368
9	5	-7	-276	286
9	5	-4	248	266
9	5	-3	-573	653
9	5	-1	-1114	1127
9	5	1	-807	875
9	5	3	-439	442
9	5	5	-589	598
9	5	7	-844	726
9	5	9	-548	472
8	5	6	-609	608
8	5	5	-435	477
8	5	4	-266	260
8	5	3	-871	853
8	5	1	-604	609
8	5	-2	-393	430
8	5	-3	-837	831
8	5	-5	-1167	1180
3	6	1	804	782
3	6	3	282	310
3	6	4	-591	583
3	6	7	-255	293
3	6	13	-323	276
3	6	15	-304	284
2	6	16	319	340
2	6	14	392	419
2	6	12	524	485
2	6	11	-391	432
2	6	10	440	420
2	6	9	-565	590
2	6	8	444	484
2	6	4	351	386
2	6	3	-809	812
2	6	2	-377	438
2	6	1	-1172	1092
2	6	0	-449	451
2	6	-2	-273	337
2	6	-4	-534	553
2	6	-5	-657	636
2	6	-6	-405	354
2	6	-7	-873	856
2	6	-8	-297	299
2	6	-11	355	382
1	6	-14	-254	284
1	6	-11	-369	352
1	6	-9	-340	331
1	6	-8	297	283
1	6	-4	322	336
1	6	2	832	846
1	6	4	760	752
1	6	5	-495	500
1	6	6	990	895
1	6	7	-539	554
1	6	8	786	800
1	6	9	418	421
1	6	10	664	670
1	6	11	397	411
1	6	12	488	481
1	6	14	412	452
1	6	16	320	330
0	6	15	404	356
0	6	13	341	316
0	6	7	594	581
0	6	6	791	825
0	6	5	640	625
0	6	4	973	967
0	6	2	940	925
12	7	3	314	272

H	K	L	FC	FO
12	7	-4	-349	347
12	7	-10	-319	302
12	7	-12	-245	271
11	7	-6	-336	387
11	7	-1	396	471
11	7	1	278	304
11	7	6	439	345
10	7	7	-485	371
10	7	5	-310	245
10	7	2	512	516
10	7	1	-328	337
10	7	0	572	577
10	7	-1	-387	415
10	7	-2	149	199
10	7	-6	422	417
9	7	-10	357	366
9	7	-5	-501	500
9	7	-4	327	376
9	7	-3	-433	489
9	7	-2	295	314
9	7	-1	-544	568
9	7	1	-629	618
9	7	2	-485	475
9	7	3	-639	660
9	7	5	-608	561
9	7	7	-341	240
9	7	10	-427	313
8	7	7	-303	281
8	7	6	-435	438
8	7	4	-298	295
8	7	3	-231	268
8	7	2	250	280
8	7	1	-620	624
8	7	-1	-793	776
8	7	-2	-353	371
8	7	-3	-456	470
8	7	-5	-336	328
8	7	-7	-645	669
8	7	-8	278	282
8	7	-9	-613	641
8	7	-11	-336	337
8	7	-14	274	260
8	7	-16	248	274
7	7	-15	-328	313
7	7	-13	-429	412
7	7	-11	-369	370
7	7	-9	-386	406
7	7	-8	-484	507
7	7	-7	-404	383
7	7	-6	-537	547
3	9	-7	-226	240
3	9	-6	411	410
2	9	-9	-662	664
2	9	-7	-745	757
2	9	-6	-365	377
2	9	-5	-335	356
2	9	-1	-752	745
2	9	0	-332	288
2	9	1	-606	567
2	9	2	-618	606
2	9	4	-464	438
2	9	6	-359	329
2	9	8	-350	331
2	9	10	-468	409
1	9	7	449	474
1	9	4	-264	292
1	9	2	-199	221
1	9	-2	-360	379
1	9	-3	-455	457
1	9	-4	-378	374
1	9	-5	-504	514
1	9	-7	-181	254
1	9	-8	-242	367
1	9	-10	-340	360
0	9	-8	-340	380
0	9	-6	-651	673
0	9	-5	794	776
0	9	-4	-300	345
0	9	-3	463	453
7	10	6	366	378
0	12	2	286	311
7	7	-5	-457	484
7	7	-3	-296	339
7	7	0	-708	691
7	7	2	-807	675
7	7	5	236	232
7	7	7	337	312
6	7	10	496	376
6	7	8	300	332
6	7	5	507	531
6	7	3	524	552
6	7	2	196	223
6	7	1	172	191
6	7	0	-269	241
6	7	-2	-658	658
6	7	-3	242	297
6	7	-4	-358	374
6	7	-5	349	335
6	7	-9	-315	335
6	7	-10	-580	522
6	7	-12	-283	269
6	7	-15	-281	307
6	7	-17	-310	308
5	7	-16	-238	276
5	7	-9	327	318
5	7	-8	-286	264
5	7	-7	344	364
5	7	-6	-338	343
5	7	-5	184	215
5	7	-4	244	246
5	7	-3	188	189
5	7	-2	723	700
5	7	-1	420	466
5	7	0	283	257
5	7	1	204	179
5	7	3	-260	303
5	7	4	273	273
5	7	6	627	638
5	7	8	180	240
4	7	11	-430	384
4	7	10	340	331
4	7	9	-794	738
4	7	7	-984	1027
4	7	5	-623	640
4	7	3	-314	370
4	7	2	858	888
4	7	1	-995	991
4	7	0	820	812
4	7	-1	-836	817
4	7	-2	-245	218
4	7	-4	194	212
7	10	4	547	529
7	10	3	-458	413
7	10	2	246	257
7	10	1	-493	431
7	10	-4	320	306
7	10	-5	-320	337
7	10	-7	-466	433
6	10	-4	350	399
6	10	-3	-675	694
6	10	-2	569	565
6	10	-1	-234	259
6	10	0	541	552
6	10	2	413	372
6	10	6	459	375
5	10	7	453	411
5	10	5	711	643
5	10	4	452	479
5	10	2	459	504
5	10	0	317	370
5	10	-1	434	431
5	10	-2	446	464
5	10	-3	456	459
5	10	-4	686	691
5	10	-6	597	667
4	10	-8	421	443
4	10	-7	604	583
4	10	-6	311	334
4	10	-5	736	717
4	10	-4	249	261
4	10	-1	325	327
4	7	-6	759	766
4	7	-8	290	342
3	7	-12	361	340
3	7	-11	-207	274
3	7	-10	623	601
3	7	-8	360	311
3	7	-7	-355	362
3	7	-5	-751	722
3	7	-3	-535	547
3	7	-2	255	237
3	7	-1	-761	779
3	7	1	-704	718
3	7	2	-598	643
3	7	3	-603	626
3	7	5	-815	849
3	7	7	-452	503
3	7	8	-242	249
3	7	9	-290	329
3	7	10	-567	525
3	7	11	-428	463
3	7	12	-295	289
2	7	8	-362	420
2	7	6	-753	769
2	7	4	-522	510
2	7	2	482	496
2	7	1	-836	814
2	7	0	-371	344
2	7	-1	-1236	1144
2	7	-2	-509	514
2	7	-3	-441	474
2	7	-4	-242	264
2	7	-5	-482	470
2	7	-6	256	241
2	7	-7	-950	984
2	7	-9	-818	807
2	7	-11	-471	427
2	7	-13	-294	344
2	7	-14	297	319
1	7	-13	-506	479
1	7	-11	-462	466
1	7	-9	-370	494
1	7	-8	-494	498
1	7	-7	-341	350
1	7	-6	-893	896
1	7	-5	-353	351
1	7	-4	-247	234
1	7	-3	-436	445
1	7	2	-1333	1232
1	7	4	-216	204
1	7	5	202	212
4	10	0	236	270
4	10	1	596	605
4	10	3	433	451
3	10	0	-585	563
3	10	-1	252	264
3	10	-3	570	563
2	10	-3	-516	525
2	10	-1	-587	555
2	10	5	-841	805
2	10	7	-547	521
2	10	8	299	331
1	10	8	406	373
1	10	6	539	546
1	10	4	767	739
1	10	3	-672	687
1	10	2	527	542
1	10	-2	386	411
1	10	-4	464	502
1	10	-5	-608	655
1	10	-7	-525	524
0	10	2	624	650
0	10	3	539	547
0	10	4	242	303
0	10	6	428	428
0	10	8	418	397
0	10	9	404	388
7	11	4	-361	281
7	11	-2	-905	866
7	11	-3	-234	246
7	11	-4	-448	405
1	7	6	196	295
1	7	7	469	517
1	7	9	417	415
0	7	9	-299	304
0	7	5	459	447
0	7	4	370	383
0	7	3	350	367
0	7	2	526	511
7	8	7	-308	273
7	8	6	529	526
7	8	5	-549	566
7	8	4	730	722
7	8	3	-355	378
7	8	2	598	633
7	8	1	-277	303
7	8	-1	-532	543
7	8	-3	-431	479
7	8	-4	385	436
7	8	-5	-459	490
7	8	-6	285	295
6	8	-8	499	481
6	8	-7	-273	267
6	8	-6	351	387
6	8	-2	832	798
6	8	0	1355	1235
6	8	2	573	614
6	8	4	360	402
6	8	6	714	711
6	8	7	279	270
6	8	8	812	675
5	8	8	-277	278
5	8	5	377	370
5	8	4	709	677
5	8	3	442	414
5	8	2	473	475
5	8	1	660	626
5	8	-1	296	291
5	8	-2	447	439
5	8	-4	949	940
5	8	-6	762	738
5	8	-8	324	349
4	8	-8	879	868
4	8	-6	396	420
4	8	-5	466	453
4	8	-3	497	503
4	8	-2	608	631
4	8	-1	511	464
4	8	0	522	562
4	8	3	277	292
4	8	4	-393	408
7	11	-5	-227	240
6	11	-6	-556	519
6	11	6	496	440
5	11	4	340	306
5	11	2	552	525
5	11	0	362	333
5	11	-6	309	293
4	11	-6	261	245
4	11	-5	-259	249
4	11	-4	690	717
4	11	-3	-303	357
4	11	-2	825	871
4	11	1	-238	214
4	11	3	-649	628
4	11	4	251	271
4	11	5	-580	581
4	11	6	357	321
4	11	7	-307	263
3	11	7	-307	284
3	11	6	-466	435
3	11	5	-359	379
3	11	3	-425	415
3	11	2	386	414
3	11	1	-478	485
3	11	-1	-388	366
3	11	-3	-330	336
3	11	-4	348	324
3	11	-5	-262	322
3	11	-6	529	488
3	11	-7	-246	259
4	8	5	381	370
4	8	7	331	329
4	8	8	196	259
3	8	8	-272	314
3	8	7	-203	270
3	8	6	-394	402
3	8	4	274	269
3	8	0	-936	886
3	8	-1	-402	429
3	8	-2	-271	242
3	8	-4	378	401
3	8	-5	347	341
3	8	-7	407	414
3	8	-8	277	287
2	8	-7	-225	266
2	8	-6	-320	332
2	8	-4	-328	330
2	8	0	699	767
2	8	1	-642	664
2	8	2	436	497
2	8	3	-492	502
2	8	5	-605	575
2	8	6	382	410
2	8	7	-510	483
2	8	8	786	829
2	8	9	-357	286
2	8	10	461	482
1	8	10	537	567
1	8	8	392	441
1	8	7	-354	383
1	8	6	906	916
1	8	5	-365	355
1	8	4	1096	1062
1	8	2	879	861
1	8	-2	322	334
1	8	-3	-290	300
1	8	-4	570	591
1	8	-5	-334	303
1	8	-6	296	302
1	8	-8	-510	555
0	8	-10	356	338
0	8	-8	856	876
0	8	-7	-463	466
0	8	-6	619	694
0	8	-5	-464	396
0	8	-3	-548	553
0	8	-2	658	621
0	8	2	658	662
0	8	3	548	537
0	8	5	444	417
3	11	-8	370	313
2	11	-7	-384	378
2	11	-6	-396	366
2	11	-5	-705	731
2	11	-3	-645	659
2	11	-1	-260	239
2	11	0	-439	412
2	11	1	-232	224
2	11	2	-567	556
2	11	3	-393	445
2	11	4	-420	385
2	11	6	-334	390
1	11	6	-558	554
1	11	-2	-857	940
1	11	-4	-505	569
6	12	4	537	571
6	12	2	359	386
6	12	-3	-317	338
6	12	-4	462	470
6	12	-5	-241	268
6	12	-6	271	254
5	12	-5	311	338
5	12	-1	366	365
5	12	0	437	416
5	12	3	250	240
5	12	5	481	490
5	12	7	366	337
4	12	8	-345	290
4	12	3	324	315
4	12	1	499	465
0	8	6	619	640
0	8	7	463	462
0	8	8	856	872
0	8	9	243	303
0	8	10	356	352
7	9	7	335	317
7	9	3	-260	272
7	9	2	-307	287
7	9	0	-356	312
7	9	-2	-486	454
7	9	-3	-444	420
7	9	-5	-543	498
7	9	-7	-272	276
6	9	-8	-364	323
6	9	-6	-333	366
6	9	-5	550	570
6	9	-3	224	258
6	9	0	-298	319
6	9	1	227	271
6	9	2	-281	272
6	9	3	452	467
6	9	5	390	413
6	9	6	452	474
5	9	8	347	323
5	9	6	252	270
5	9	5	-224	249
5	9	4	536	518
5	9	2	471	481
5	9	1	279	279
5	9	0	723	677
5	9	-1	610	649
5	9	-7	371	304
5	9	-9	350	297
4	9	-4	377	311
4	9	-2	627	640
4	9	-1	-568	561
4	9	0	401	412
4	9	1	-600	590
4	9	5	-314	272
4	9	6	410	373
4	9	7	-604	576
4	9	9	-513	478
3	9	6	-419	441
3	9	5	-832	893
3	9	3	-953	973
3	9	1	-417	457
3	9	-1	-188	192
3	9	-3	-611	611
3	9	-5	-808	853
3	9	-6	402	502
4	12	0	-186	231
4	12	-1	405	434
4	12	-3	301	265
4	12	-4	425	445
4	12	-5	447	427
4	12	-6	328	353
4	12	-7	385	381
3	12	-4	-306	290
3	12	-3	284	326
3	12	2	-306	292
3	12	3	-205	246
3	12	4	-293	295
2	12	7	-353	394
2	12	5	-463	426
2	12	4	447	472
2	12	3	-266	258
2	12	1	-233	238
2	12	0	-296	309
2	12	-1	-314	275
2	12	-3	-332	374
1	12	-8	-209	258
1	12	-7	-414	388
1	12	-5	-543	514
1	12	-2	342	332
1	12	2	276	270
1	12	3	-536	579
1	12	8	938	497
0	12	9	308	287
0	12	7	249	284
0	12	4	577	598

TABLE DES MATIERES

CHAPITRE I - INTRODUCTION 1

CHAPITRE II - METHODES EXPERIMENTALES 7

- méthodes cristallographiques 7
- méthodes spectroscopiques 11
- méthodes magnétiques 11

CHAPITRE III - DESCRIPTION DES STRUCTURES CRISTALLINES DES FLUOROTITANATES

- $CuTiF_6.4\ H_2O$ 12
- $NH_4CuTiF_7.4\ H_2O$ 19
- Na_3HTiF_8 24

CHAPITRE IV - DESCRIPTION DES STRUCTURES CRISTALLINES DES FLUOROZIRCONATES

- $CuZrF_6.4\ H_2O$ 29
- $K_2Cu(ZrF_6)_2.6\ H_2O$ 34
- $Cu_2ZrF_8.12\ H_2O$ 42
- $Cu_3(ZrF_7)_2.16\ H_2O$ 49

CHAPITRE V - DISCUSSION DES RESULTATS

- Stéréochimie du titane IV et liaison Ti-F 61
- Stéréochimie du zirconium et liaison Zr-F 65
- Stéréochimie du cuivre 69
- Environnement des molécules d'eau et liaisons par ponts hydrogène 72

CHAPITRE VI - COMPOSES ISOTYPES 76

CHAPITRE VII - CONCLUSIONS GENERALES 82

REFERENCES 84

APPENDICES 87

Propositions données par la Faculté
ou, éventuellement, seconde Thèse :

"Etude structurale des percomposés des métaux de transition".

Strasbourg, le 2 décembre 1968
Le Président du Jury,

S. GOLDSZTAUB

VU et permis d'imprimer

Strasbourg, le 5 décembre 1968

Le Doyen,

J. H. VIVIEN